

ÉRIE A, N° 595.

N° D'ORDRE :

1327

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

**M. P. PASCAL,**

Ancien élève de l'École Normale supérieure,  
Maître de Conférences de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

1<sup>re</sup> THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 <sup>Février</sup> ~~janvier~~ 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY,

H. LE CHATELIER,

JEAN PERRIN,

*Président.*

*Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1909



# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

|                         |                               |                                                   |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
|                         | MM.                           |                                                   |
| Doyen.....              | P. APPELL, Professeur         | Mécanique rationnelle.                            |
| Doyen honoraire.....    | G. DARBOUX.....               | Géométrie supérieure.                             |
| Professeurs honoraires. | L. TROOST.                    |                                                   |
|                         | CH. WOLF.                     |                                                   |
|                         | J. RIBAN.                     |                                                   |
|                         | LIPPMANN.....                 | Physique.                                         |
|                         | BOUTY.....                    | Physique.                                         |
|                         | BOUSSINESQ.....               | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                         | PICARD.....                   | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                         | H. POINCARÉ.....              | Astronomie mathématique et Mécanique céleste.     |
|                         | Y. DELAGE.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                         | G. BONNIER.....               | Botanique.                                        |
|                         | DASTRE.....                   | Physiologie.                                      |
|                         | KÖNIGS.....                   | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                         | VÉLAIN.....                   | Géographie physique.                              |
|                         | GOUSAT.....                   | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | CHATIN.....                   | Histologie.                                       |
|                         | PELLAT.....                   | Physique.                                         |
| Professeurs.....        | HALLER.....                   | Chimie organique.                                 |
|                         | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).                   |
|                         | JANET.....                    | Physique                                          |
|                         | WALLERANT.....                | Minéralogie.                                      |
|                         | ANDOYER.....                  | Astronomie physique.                              |
|                         | PAINLEVÉ.....                 | Mathématiques générales.                          |
|                         | HAUG.....                     | Géologie.                                         |
|                         | TANNERY.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | RAFFY.....                    | Applicat. de l'analyse à la Géométrie.            |
|                         | HOUSSAY.....                  | Zoologie.                                         |
|                         | H. LE CHATELIER.....          | Chimie.                                           |
|                         | G. BERTRAND.....              | Chimie biologique.                                |
|                         | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale.                                |
|                         | N.....                        | Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.                |
|                         | N.....                        | Chimie.                                           |
|                         | N.....                        | Zoologie, Évolution des êtres organisés.          |
|                         | PUISEUX.....                  | Mécanique et astronomie.                          |
|                         | LEDUC.....                    | Physique.                                         |
|                         | HADAMARD.....                 | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
| Professeurs adjoints... | MATRUCHOT.....                | Botanique.                                        |
|                         | MICHEL.....                   | Minéralogie.                                      |
|                         | BOUVEAULT.....                | Chimie organique.                                 |
|                         | BOREL.....                    | Théorie des fonctions.                            |
|                         | G. PRUVOT.....                | Anatomie comparée.                                |
|                         | CAULLERY.....                 | Zool. (Évolution des êtres organisés).            |
| Secrétaire.....         | A. GUILLET.                   |                                                   |

A

**MONSIEUR DAMIEN,**

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

Hommage d'affectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41556013\\_0057](https://archive.org/details/IA41556013_0057)

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

## COMBINAISONS COMPLEXES.

(ÉTUDE CHIMIQUE ET MAGNÉTIQUE.)

---

### INTRODUCTION.

En 1847, Persoz <sup>(1)</sup> constatait que les solutions des pyrophosphates alcalins dissolvaient la plupart des pyrophosphates des métaux lourds, et que les réactions ordinaires de ces métaux disparaissaient presque toutes dans ces solutions.

Malgré ses efforts, ceux de Baer <sup>(2)</sup>, Fleitmann et Henneberg <sup>(3)</sup>, on ne put au début obtenir qu'à l'état amorphe certains des sels doubles contenus dans ces solutions.

Pahl <sup>(4)</sup> cependant, en 1873, en prépara un certain nombre à l'état de cristaux microscopiques; mais il dut renoncer lui-même à faire cristalliser les solutions des pyrophosphates de fer et des métaux analogues. Pour ceux-ci, l'évaporation rapide ne donnait que des croûtes

---

<sup>(1)</sup> PERSOZ, *Annales de Ch. et de Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. XX, 1847.

<sup>(2)</sup> BAER, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXV, p. 152.

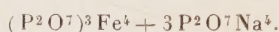
<sup>(3)</sup> FLEITMANN, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 385.

<sup>(4)</sup> PAHL, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, 1873, p. 115.

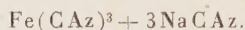
amorphes ou une masse visqueuse; l'addition d'alcool ne donnait qu'un précipité amorphe.

J'avais été frappé des analogies existant entre la solubilité des pyrophosphates et celle des cyanures des métaux lourds.

On savait déjà que le pyrophosphate ferrique se dissout dans le pyrophosphate de sodium, jusqu'à ce que les deux sels soient dans le rapport représenté par la formule



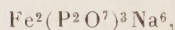
Or le cyanure ferrique se dissout dans le cyanure de sodium pour donner un ferricyanure dont la composition est



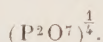
On pouvait donc espérer qu'au ferricyanure



correspondrait le ferripyrophosphate



obtenu par remplacement de chaque groupement  $(CAz)'$  par un groupement



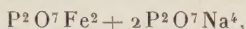
Encouragé par M. Péchard, j'ai entrepris en 1905 l'étude des pyrophosphates complexes. J'ai d'abord constaté que, quelle que soit la température, quelle que soit la concentration de la solution de pyrophosphate alcalin, les pyrophosphates de fer et de soude se trouvaient toujours dans le même rapport quand la solution était saturée de sel ferrique <sup>(1)</sup>.

---

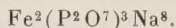
(<sup>1</sup>) Au moins dans les limites où la solution est stable, ce qui exige une température inférieure à 60°, et une concentration inférieure à 25 pour 100.

C'était là un argument nouveau en faveur de l'existence d'une combinaison complexe.

Avec le pyrophosphate ferreux, j'ai découvert une relation analogue; le sel ferreux se dissout toujours dans le pyrophosphate de soude jusqu'à ce que les deux sels soient dans le rapport



ce qui ferait supposer l'existence d'un sel complexe, analogue aux ferrocyanures : le ferropyrophosphate



Si l'on remplace l'acide pyrophosphorique par l'acide métaphosphorique, on peut réaliser encore des solutions analogues de sels complexes, dont la constitution dérive de celle des cyanures complexes par le remplacement de  $(\text{CAz})'$  par  $(\text{PO}^3)'$ . Enfin on peut reproduire les phénomènes précédents, quand on remplace le fer par le cobalt, le nickel.

Tous ces sels complexes sont peu stables, surtout les dérivés de l'acide métaphosphorique, et parmi ceux-ci les dérivés du nickel et du cobalt. Ils se décomposent spontanément, ou encore quand on les chauffe, de sorte qu'il paraissait presque impossible de les faire cristalliser par concentration.

Malgré les difficultés résultant de l'instabilité de ces composés, j'ai pu cependant étudier les dérivés des pyrophosphates de fer. Les ferripyrophosphates alcalins ont pu être obtenus cristallisés et j'ai de même préparé l'acide complexe dont ils dérivent. Quant aux ferropyrophosphates, beaucoup moins stables, je les ai surtout étudiés au point de vue de leurs propriétés réductrices. Ce sont les sels de fer les plus actifs à ce point de vue, et l'on peut réaliser avec eux des réductions difficiles, comme celle des sels de cuivre.

Accessoirement, en étudiant les ferripyrophosphates, j'ai constaté qu'ils donnaient un grand nombre de dérivés ammoniacaux complexes, tout à fait analogues aux cobaltamines, mais beaucoup moins stables.

Enfin, j'ai été amené à faire l'étude magnétique des nouveaux sels complexes obtenus. En les comparant aux autres sels complexes ou normaux du fer, j'ai constaté qu'on pouvait suivre parallèlement, dans tous ces composés, la disparition des propriétés analytiques et des propriétés magnétiques du fer, non seulement qualitativement, mais en quelque sorte quantitativement.

Les résultats obtenus dans cette voie m'ont alors amené à généraliser cette étude à l'ensemble des sels complexes, pour chercher si dans tous les cas il y avait parallélisme entre les propriétés magnétiques et chimiques des métaux dans leurs différents composés.

C'est ce que j'ai constaté et groupé dans une loi générale.

L'exposé de mes recherches comprendra donc trois Chapitres.

### I. — *Étude des ferripyrophosphates.*

- a. Préparation des divers sels de cette famille.
- b. Préparation de l'acide complexe.
- c. Étude des dérivés ammoniacaux du pyrophosphate ferrique et des ferripyrophosphates.

### II. — *Étude des ferropyrophosphates.*

- a. Leur action réductrice sur les sels métalliques.
- b. Leur action réductrice sur les composés organiques.
- c. Vitesse d'oxydation des ferropyrophosphates, et plus généralement des sels complexes ferreux.

### III. — *Étude magnétique des sels complexes.*

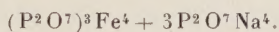
- a. Étude des sels des métaux magnétiques.
- b. Étude des sels des métaux diamagnétiques.
- c. Étude des colloïdes.
- d. Loi relative à l'ensemble des combinaisons complexes.

Ce travail, commencé en 1905 au laboratoire du lycée de Douai, a été terminé en 1908 à la Faculté des Sciences de Lille. Je tiens à adresser mes vifs remerciements à M. Damien, doyen de la Faculté, qui m'a permis de faire l'étude magnétique des sels complexes, en mettant à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire.

#### CHAPITRE I.

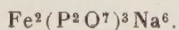
##### ÉTUDE DES FERRIPYROPHOSPHATES.

Comme nous l'avons vu, le pyrophosphate ferrique se dissout dans une solution de pyrophosphate de soude, jusqu'à ce que l'ensemble des sels contenus dans le liquide soit représenté par la formule



Cette solution est peu stable quand elle est concentrée ; elle se décompose surtout quand on la porte à une température un peu trop élevée, par exemple à 60°. Elle laisse alors déposer des sels doubles sur lesquels nous reviendrons plus tard.

Avant de se décomposer, elle présente les caractères analytiques suivants, qui sont une nouvelle preuve de l'existence d'un sel complexe, le ferripyrophosphate de soude



La solution a une faible coloration jaune verdâtre, ne rappelant pas du tout celle des composés ferriques normaux; de plus, elle donne :

1° *Avec le sulfhydrate d'ammoniaque*, une coloration cachou, puis par un excès de réactif un précipité noir de sulfure, mêlé de soufre, comme dans le cas d'un sel ferrique;

2° *Par l'ammoniaque*, une coloration jaune ou rouge suivant la quantité d'alcali, dont un excès donne à la fois un précipité cristallin rouge et un précipité en flocons amorphes rouges;

3° *Par la soude*, une coloration rouge, puis, par un excès, un précipité rouille;

4° *Par les carbonates alcalins*, une faible coloration jaune qui s'accroît un peu avec le temps;

5° *Par le phosphate disodique*, rien;

6° *Par le phosphate trisodique*, une coloration rouge due à l'alcalinité du réactif;

7° *Par le ferrocyanure de potassium*, une très faible coloration bleu violacé, qu'un acide, même faible, rend plus nette; après quelques heures, un précipité blanc;

8° *Par le sulfocyanure de potassium*, rien;

9° *Par l'azotate d'argent*, un précipité jaune verdâtre devenant gris à la lumière;

10° *Par l'acide oxalique*, une coloration jaune par suite d'une réduction du sel ferrique;

11° *Par l'acide acétique*, d'abord décoloration, puis précipitation d'une gelée d'un blanc rosé;

12° *Par les acides minéraux*, une décoloration avec précipitation du même composé gélatineux; un excès d'acide dissout ce précipité en donnant une liqueur jaune présentant alors tous les caractères des sels ferriques.

En somme, dans cette solution le fer est totalement masqué, sauf vis-à-vis de ses réactifs réducteurs comme l'acide oxalique et le sulfhydrate d'ammonium. Les

acides, surtout les acides minéraux, décomposent seuls le complexe ferrique, en faisant réapparaître les caractères ordinaires du fer.

*Préparation des ferripyrophosphates.*

*Sel de sodium.* — Si l'on cherche à isoler le sel complexe par évaporation rapide de sa solution portée à 50° dans le vide, la solution devient visqueuse, puis bientôt se transforme en une masse cornée, élastique, jaune verdâtre, qui correspond à la formule



sans présenter la moindre trace de cristallisation.

Je suis arrivé cependant à préparer le sel complexe de sodium de deux façons différentes.

1° On prépare une solution chaude très concentrée de sel complexe, qu'on laisse refroidir lentement.

Dans ce but, on ajoute par petites portions, jusqu'à saturation, du pyrophosphate ferrique récemment précipité et encore humide, dans une solution de pyrophosphate de soude portée à 50° et saturée de sel.

Si la liqueur n'a pas eu le temps de se décomposer pendant cette opération, elle laisse déposer, au début du refroidissement, un dépôt chatoyant de petits cristaux mal formés, groupés en asters de 50<sup>u</sup> environ de diamètre. On sépare rapidement le précipité de son eau mère, on le lave rapidement à l'eau alcoolisée, et on le dessèche à 15° dans le vide sec.

Il reste alors une poudre gris rosé, ayant la formule



on a en effet trouvé, à l'analyse :

|                |                        | Observé. |       | Calculé. |
|----------------|------------------------|----------|-------|----------|
|                |                        | I.       | II.   |          |
| dans le résidu | { Fe .....             | 14,7     | 14,47 | 14,5     |
| anhydre        | { P .....              | 24,2     | 24,02 | 24,1     |
|                | H <sup>2</sup> O ..... | 17,8     | 17,8  | 17,35    |

Ce sel, soluble dans l'eau, y présente tous les caractères analytiques déjà décrits; il se présente donc bien comme un sel complexe et l'on peut écrire sa formule sous la forme



qui en fait un homologue du ferricyanure



Quand on humecte d'eau ce sel complexe, la solution concentrée qui prend naissance se décompose bientôt et laisse déposer des plaques rectangulaires vertes. Il est facile de suivre au microscope cette transformation lente des asters rosés en plaques vertes, qui sont formées d'un pyrophosphate double de fer et de sodium sur lequel nous reviendrons. Dès à présent, cependant, il paraît légitime d'admettre l'existence d'une petite quantité de ce sel dans les solutions de ferripyrophosphate, qui leur devraient leur légère coloration jaune verdâtre, différente de celle du sel complexe préparé précédemment.

2° Le rendement dans l'opération précédente est faible ( $\frac{1}{500}$  environ), car, peu après sa formation, le sel complexe se souille des produits de sa décomposition. On peut avoir un meilleur rendement en opérant de la façon suivante :

La solution de ferripyrophosphate à 15 pour 100 au moins est additionnée d'environ  $\frac{1}{10}$  de sel marin en solution concentrée acétique (l'acide empêche la précipitation de sels doubles riches en fer). Le sel marin diminue la solubilité du sel complexe et le précipite.

Le précipité ainsi obtenu est toujours d'un blanc rosé, mais il est complètement amorphe. A l'analyse, il donne les mêmes chiffres que le précipité microcristallin déjà décrit. On a en effet :

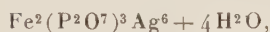
|                |   | Observé.              | Calculé. |       |
|----------------|---|-----------------------|----------|-------|
| dans le résidu | { | Fe.....               | 14,6     | 14,5  |
| anhydre        |   | P.....                | 24,3     | 24,1  |
|                |   | H <sup>2</sup> O..... | 17,6     | 17,35 |

*Sel d'argent.* — On prépare le sel d'argent par double décomposition entre des solutions de ferripyrophosphate de sodium et d'azotate d'argent.

C'est un précipité jaune verdâtre, amorphe, qui se dissout facilement dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

Rassemblé sur un filtre, il donne une masse visqueuse qui, après dessiccation à 100°, se présente sous forme d'une poudre jaune, sans contenir cependant la moindre trace de phosphate d'argent. Si l'on continue la chauffe, ce corps donne au rouge naissant une masse rouge orange anhydre, fondant un peu plus haut pour cristalliser confusément par refroidissement.

A 100°, ce sel correspond à la formule



comme le montrent les chiffres suivants :

|                        | Observé.               | Calculé. |
|------------------------|------------------------|----------|
| pour le sel<br>anhydre | Fe .....               | 8,7      |
|                        | P .....                | 14,3     |
|                        | Ag .....               | 50,6     |
|                        | H <sup>2</sup> O ..... | 5,35     |
|                        |                        | 8,73     |
|                        |                        | 14,5     |
|                        |                        | 50,55    |
|                        |                        | 5,31     |

Le corps diffère bien, par son aspect, son hydratation, ses propriétés, d'un mélange de pyrophosphates de fer et d'argent.

*Sel de cuivre.* — On le prépare encore par double décomposition. C'est un précipité amorphe vert bleu pâle, soluble en bleu dans l'ammoniaque étendue et non en excès, en vert dans l'ammoniaque concentrée qui attaque le fer du radical complexe en donnant des dérivés jaunes.

Par dessiccation ce corps devient vert d'eau très pâle; il perd son eau au rouge en devenant vert foncé.

Séché longtemps à 50°-60°, il a la formule



comme l'indique l'analyse suivante :

|             |                        | Observé. | Calculé. |
|-------------|------------------------|----------|----------|
| dans le sel | { Fe.....              | 13,55    | 13,6     |
| anhydre     | { Cu.....              | 23,1     | 22,97    |
|             | H <sup>2</sup> O ..... | 20,8     | 20,8     |

Les autres sels métalliques se préparent de même par double décomposition; leur intérêt est secondaire.

J'ai pu encore obtenir ainsi les sels d'aniline et de phénylhydrazine, par mélange de solutions concentrées de sel complexe et du chlorure du corps organique. La précipitation est facilitée par addition d'un peu d'alcool et par élévation de la température.

Ces deux sels sont très dissociables; ils se présentent sous forme d'une poudre amorphe marron clair, un peu soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool.

*Préparation de l'acide ferripyrophosphorique.*

Pour achever l'étude des ferripyrophosphates, il restait à préparer l'acide complexe correspondant.

La solution de pyrophosphate ferrique dans l'acide pyrophosphorique joue tout à fait le rôle de l'acide complexe, et le fer y est masqué comme dans les ferripyrophosphates. Ainsi, elle donne par les ferrocyanures une faible coloration violacée, par les sulfocyanures une faible coloration jaune. Elle est stable quand elle est froide et étendue.

Cette solution neutralisée par un alcali présente la composition et les propriétés analytiques des ferripyrophosphates. On est donc en droit de la considérer comme une solution de l'acide complexe.

On ne peut songer à faire cristalliser l'acide par concentration, car on ferait rétrograder l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique. On est réduit à traiter le pyrophosphate ferrique par l'acide pyrophosphorique en l'absence complète d'eau.

Après quelques essais rendus infructueux par l'état physique de l'acide pyrophosphorique, j'ai dissous celui-ci dans de l'acétone bien sèche. La dissolution se fait facilement avec dégagement de chaleur. On chauffe alors le liquide au réfrigérant ascendant avec du pyrophosphate ferrique desséché,



employé à peu près dans les proportions théoriques, soit deux parties d'acide pour trois de sel ferrique.

En maintenant la température à 50° pendant 12 heures, il reste finalement un résidu amorphe blanc rosé, qui, lavé à l'acétone, séché à 100°, correspond à la formule



Ce corps, en effet, chauffé vers 250°, perd à peu près les trois quarts de l'eau qu'il contient; le dernier quart n'est complètement éliminé qu'au rouge vif et se comporte donc comme de l'eau de constitution. Il reste alors un résidu fondu de couleur marron, qui est du métaphosphate ferrique. Tout cela est vérifié par l'analyse suivante :

|                                   | Observé. | Calculé. |
|-----------------------------------|----------|----------|
| dans le résidu { Fe .....         | 19,14    | 19,11    |
| anhydre { P .....                 | 31,55    | 31,74    |
| Perte totale de H <sup>2</sup> O. | 23,97    | 24,36    |
| Perte à 250° .....                | 17,9     | 17,5     |

Le corps obtenu sous cette forme est très lentement et très faiblement soluble dans l'eau; sa solution, toujours extrêmement étendue, ne présente pas les caractères des sels ferriques, mais seulement ceux de la solution plus concentrée de l'acide, que nous avons déjà rencontrée.

Les bases, les carbonates alcalins très étendus dissolvent difficilement, mais sans le décomposer, l'acide amorphe complexe, avec formation d'un ferripyrophosphate. Ces

caractères identifient donc bien le corps préparé avec l'acide ferripyrophosphorique.

Si l'on abandonne à eux-mêmes les résidus de la préparation, l'acide complexe se transforme lentement, en liqueur acétonique acide, en cristaux d'un gris rosé. Dans certains échantillons, on trouve au bout de 8 mois des cristaux en forme de prisme droit à base hexagonale, ayant environ 50<sup>u</sup> de large et 100<sup>u</sup> de long.

À l'analyse, ils correspondent encore à la formule



car ils donnent à l'analyse,

|                           |                       | Observé. | Calculé. |
|---------------------------|-----------------------|----------|----------|
| dans le résidu<br>anhydre | { Fe.....             | 19,14    | 19,11    |
|                           | { P.....              | 31,70    | 31,74    |
|                           | H <sup>2</sup> O..... | 24,34    | 24,36    |

Ces cristaux ont la couleur gris rosé du ferripyrophosphate de sodium cristallin, mais ils sont pratiquement insolubles dans l'eau et les alcalis étendus. Comme pour toutes les autres formes de l'acide ferripyrophosphorique, les alcalis plus concentrés le dissolvent partiellement avec formation d'un sel complexe, mais aussi avec mise en liberté d'hydrate ferrique.

On peut enfin préparer l'acide complexe, à l'état impur, sous forme gélatineuse, en précipitant une solution de ferripyrophosphate alcalin par un acide incapable de détruire le groupement complexe. C'est l'acide acétique qui convient le mieux.

Une solution de sel complexe de sodium à 15 pour 100 est additionnée de la moitié de son volume d'acide acétique à 8° Baumé. Le liquide se décolore, devient opalescent au bout de 10 minutes, et bientôt se prend en une masse gélatineuse de couleur gris rosé. On broie cette gelée, on la lave à l'alcool étendu mêlé d'acide acétique, puis à

l'alcool pur. Après calcination, on trouve à l'analyse, dans le résidu anhydre :

|         | Observé. | Calculé. |
|---------|----------|----------|
| Fe..... | 19,0     | 19,11    |
| P.....  | 27,83    | 31,7     |
| Na..... | 6,6      | 0        |

La masse est constituée par du métaphosphate de fer contenant un peu de pyrophosphate de sodium et de fer, entraîné par l'acide gélatineux lors de sa précipitation, et que les lavages n'ont pas pu éliminer.

La gelée, encore humide, est très légèrement soluble dans l'eau, les alcalis, les carbonates étendus, en donnant des ferripyrophosphates; une fois séchée, elle perd presque complètement cette solubilité et se transforme dans la variété amorphe précédente.

Bien que, dans ce dernier cas, nous n'ayons pas obtenu l'acide à l'état de pureté, à cause de son état physique et des corps insolubles qui se précipitent en même temps que lui, il semble que l'acide ferripyrophosphorique puisse se présenter sous trois états : gélatineux, amorphe et cristallisé, chez lesquels les propriétés acides apparentes vont en s'atténuant quand on passe du premier au dernier de ces états.

*Décomposition spontanée des solutions  
de ferripyrophosphates.*

Nous avons vu que la solution de ferripyrophosphate de sodium déposait bientôt des pyrophosphates doubles de fer et sodium, provenant de la décomposition du sel complexe, et d'ailleurs complexes eux-mêmes.

La nature du dépôt varie dans de très larges limites avec la concentration, la température et l'excès plus ou moins grand de sel alcalin existant dans la solution.

Ainsi, une solution de sel complexe à 20 pour 100 laisse spontanément déposer, après un peu de ferripyrophos-

phate, des tables rectangulaires microscopiques, vertes, correspondant à la formule



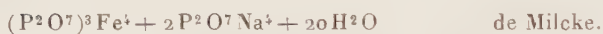
on a en effet, dans le sel anhydre :

|                            |       |            |       |
|----------------------------|-------|------------|-------|
| Fe.....                    | 17,25 | au lieu de | 17,45 |
| avec H <sup>2</sup> O..... | 27,32 | »          | 27,5  |

Ce sel diffère par l'eau de cristallisation des sels doubles



et



Finalement, au bout de 3 mois, il s'est déposé lentement des grains cristallins, incolores, de composition

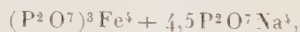


On a en effet :

|                       |       |            |       |
|-----------------------|-------|------------|-------|
| Fe.....               | 10,85 | au lieu de | 10,8  |
| H <sup>2</sup> O..... | 14,32 | »          | 14,78 |

Pahl a préparé l'hydrate à  $\frac{7}{10}$  d'eau, en précipitant la solution par l'alcool.

Quand on remplace la solution complexe précédente par une autre contenant un excès de pyrophosphate alcalin, par exemple une solution contenant 30 pour 100 du mélange représenté par



on obtient, après chauffage aux environs de 100°, un précipité chatoyant formé de petits asters ou de grains cristallins à structure rayonnée, qui, séchés à 15°, correspondent à la constitution non encore signalée



On a en effet :

|             |   |                       |       |            |       |
|-------------|---|-----------------------|-------|------------|-------|
| dans le sel | { | Fe.....               | 12,25 | au lieu de | 12,37 |
| anhydre     |   | P.....                | 10,25 | »          | 10,27 |
|             |   | H <sup>2</sup> O..... | 24,3  | »          | 24,2  |

Ce sel perd la moitié de son eau à 100°.

Enfin j'ai obtenu certaines fois des précipités verts amorphes dont la composition oscillait entre



C'étaient des mélanges que je n'ai pas réussi à fractionner.

#### DÉRIVÉS AMMONIACAUX DU PYROPHOSPHATE DE FER.

Nous avons vu que l'ammoniaque ne précipite pas l'hydrate ferrique des solutions de ferripyrophosphate, mais y donne seulement une coloration rouge intense. Pour débrouiller cette réaction, j'ai étudié l'action de l'ammoniaque, d'abord sur le pyrophosphate ferrique, puis sur les solutions des ferripyrophosphates.

Quand on verse, dans une solution de gaz ammoniac, du pyrophosphate ferrique récemment précipité et lavé rapidement, il s'y dissout, surtout à chaud, en donnant une liqueur rouge, et en dégageant une quantité notable de chaleur.

La solubilité du sel ferrique dépend, comme on pouvait s'y attendre, de la concentration de la liqueur ammoniacale, mais on remarque de suite qu'elle ne croît pas constamment avec cette concentration.

Ainsi, en ajoutant de l'ammoniaque concentrée à une solution limpide, on précipite des grumeaux de couleur chamois, sur lesquels nous reviendrons plus tard; on peut même, en partant d'une solution au maximum de concentration, constater l'apparition temporaire d'un dépôt noir

visqueux qu'un excès d'ammoniaque transforme bientôt dans les grumeaux précédents.

Quand on remplace le pyrophosphate récemment préparé par le même composé sec, l'action de l'ammoniaque est beaucoup plus compliquée. En broyant ce corps avec une solution d'alcali à 5 pour 100, on obtient une boue rappelant l'hydrate ferrique. Cette boue se liquéfie au bout de 20 heures, en donnant une solution d'aspect colloïdal, coagulée par les sels, mais non par l'ammoniaque. Ce n'est que 10 heures plus tard que cette solution se transforme en solution ordinaire précipitant cette fois immédiatement par l'ammoniaque, de la même façon que la liqueur rouge obtenue en partant du pyrophosphate ferrique récemment préparé.

*Solubilité dans l'ammoniaque du pyrophosphate de fer.*

J'ai d'abord étudié la solubilité du pyrophosphate ferrique dans l'ammoniaque à 0°, prise à divers degrés de concentration. Les solutions sont restées 7 heures dans la glace fondante, en présence d'un excès de sel non dissous, et elles ont été fortement agitées toutes les demi-heures. Après filtration à 0°, une partie a été évaporée, le résidu calciné et analysé; l'autre partie a servi à doser l'ammoniaque.

Le Tableau ci-contre donne le pourcentage en pyrophosphate  $(P^2O^7)^3Fe^4$  et en ammoniaque  $AzH^3$  des solutions analysées :

| Numéros<br>des solutions. | $(P^2O^7)^3Fe^4$<br>pour 100. | $AzH^3$<br>pour 100. |
|---------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 1.....                    | 5,606                         | 0,884                |
| 2.....                    | 9,75                          | 1,59                 |
| 3.....                    | 14,85                         | 3,71                 |
| 4.....                    | 15,94                         | 4,72                 |
| 5.....                    | 13,92                         | 5,93                 |
| 6.....                    | 14,61                         | 7,91                 |

| Numéros<br>des solutions. | $(P^2O^7)^3Fe^4$<br>pour 100. | $AzH^3$<br>pour 100. |
|---------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 7.....                    | 14,71                         | 5,92                 |
| 8.....                    | 13,89                         | 8,26                 |
| 9.....                    | 7,40                          | 10,55                |
| 10.....                   | 2,52                          | 15,96                |
| 11.....                   | 0,445                         | 18,83                |

Dans les quatre premiers cas, le solide en équilibre avec le liquide était du pyrophosphate ferrique.

La solution 4 par quelques gouttes d'ammoniaque concentrée laissait d'ailleurs déposer le dépôt noir visqueux dont il a déjà été parlé, et qui existait au contact des liquides 5, 6 et 7.

Enfin les tubes 8, 9, 10, 11 contenaient des grumeaux chamois.

Il est à remarquer une légère discordance entre les chiffres 5 et 7; elle tient à l'état visqueux du composé en équilibre avec la solution qui ralentit beaucoup l'établissement de l'équilibre final.

Les résultats sont représentés par la courbe ci-dessous, sur laquelle la portion OA est relative à la solubilité du pyrophosphate ferrique; AB, au corps noir visqueux; BC, au précipité chamois. Cette courbe prête aux remarques suivantes :

1° Un point M, intérieur à la courbe, correspond à une solution dans laquelle le rapport des poids de pyrophosphate de fer et d'ammoniaque est égal au coefficient angulaire de la droite OM. Si l'on étend d'eau la solution, son point figuratif décrit la droite OM, de M vers O. Or, quel que soit M, la droite OM ne coupe jamais la courbe de solubilité.

La dilution d'une solution ammoniacale de pyrophosphate ferrique ne doit donc jamais donner lieu à une précipitation; c'est ce que l'expérience a vérifié.

2° La valeur maxima du coefficient angulaire de OM

correspond à la tangente OT à l'origine, pour laquelle les poids de corps dissous dans le liquide sont sensiblement dans le rapport

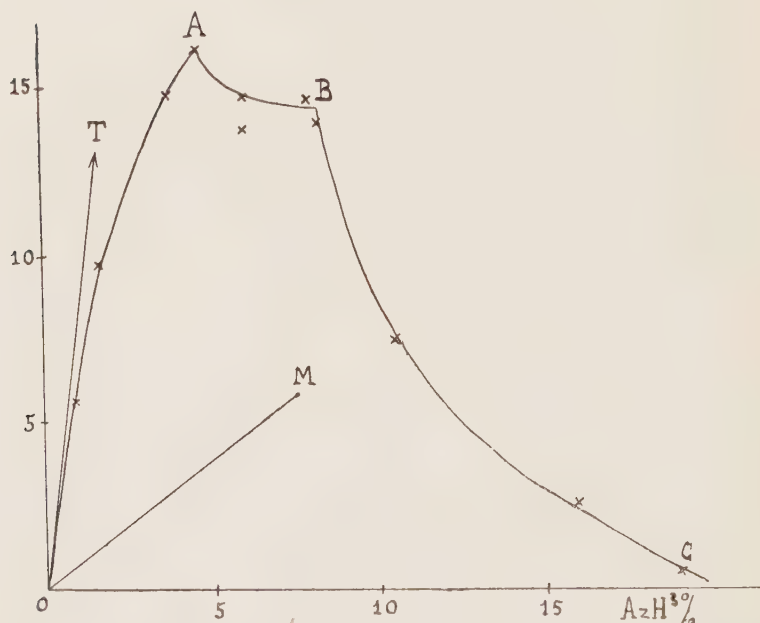


Fig. 1. — Courbe de solubilité du pyrophosphate ferrique dans l'ammoniaque.

D'après la forme de la courbe, une solution de gaz ammoniac contenant 6,3 molécules-grammes de ce corps ne peut dissoudre plus d'une molécule-gramme de pyrophosphate ferrique. Nous verrons plus tard que l'expérience vérifie sensiblement cette prévision.

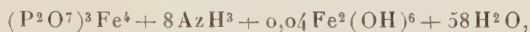
#### *Etude des dérivés ammoniacaux.*

L'analyse du précipité noir visqueux n'a pu être faite, à cause de son état physique qui en empêche la purification ;

mais j'ai pu étudier le précipité chamois, qui reste identique à lui-même tout le long de la courbe BC.

Pour préparer ce dernier composé, on dissout jusqu'à saturation du pyrophosphate ferrique encore humide dans de l'ammoniaque diluée, à 10 pour 100 environ de  $\text{AzH}^3$ . On reprécipite par un grand excès d'ammoniaque à 28° Baumé. Le précipité, essoré rapidement, lavé à l'ammoniaque, est mis pendant 2 mois dans une atmosphère de gaz ammoniac à la pression normale, desséchée par de la chaux vive.

Il reste à la fin une masse friable, dissociable, qui correspond à la formule



vérifiée par les chiffres suivants :

|                                       | Trouvé. | Calculé. |
|---------------------------------------|---------|----------|
| $\text{Fe}^2\text{O}^3$ .....         | 17,01   | 17,01    |
| $\text{AzH}^3$ .....                  | 6,92    | 6,94     |
| $\text{P}^2\text{O}^5$ .....          | 21,76   | 21,76    |
| $\text{H}^2\text{O}$ (différence).... | 54,31   | »        |

Ce corps est soluble intégralement dans l'eau, malgré le léger excès d'hydrate ferrique qu'il contient; la solution rouge foncé qu'on obtient a ceci de remarquable que *tous les éléments constitutants du sel y sont masqués*.

Ainsi, le sulfocyanure, le ferrocyanure de potassium ne donnent rien; la phtaléine ne donne qu'une faible coloration qui s'accroît seulement après addition d'un excès d'alcali.

Abandonné à l'air, ce sel complexe ammoniacal perd de l'eau et de l'ammoniaque; mais pour le débarrasser complètement de ces deux corps il faut le chauffer fortement. L'eau et l'ammoniaque y figurent autrement que dans les sels hydratés ammoniacaux ordinaires.

Au cours de cette dissociation spontanée, il arrive un moment où le corps commence à n'être plus intégralement

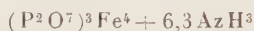
soluble, même dans une grande masse d'eau. Il présente alors la composition



on trouve, en effet,

|                               |      |          |
|-------------------------------|------|----------|
| $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ..... | 23,7 | pour 100 |
| $\text{AzH}^3$ .....          | 7,96 | »        |

Si l'on néglige la petite quantité d'hydrate ferrique entraînée, ce résultat concorde avec celui qu'on avait déduit de la courbe de solubilité du pyrophosphate ferrique. On avait trouvé la constitution

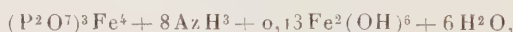


pour un mélange du sel ferrique et d'ammoniaque intégralement soluble dans l'eau.

J'ai cherché si le pyrophosphate ferrique ne pouvait pas absorber une plus grande quantité d'ammoniaque.

Dans un premier essai, le pyrophosphate a été mis en suspension dans une petite quantité d'eau à 0°, qu'on a saturée de gaz ammoniac. Il se dépose alors un précipité rouge brique dissociable, qui est soluble intégralement dans l'eau et y présente tous les caractères du composé ammoniacal précédent.

Sa formule correspond sensiblement à



comme le montrent les chiffres ci-après :

|                                    | Observé. | Calculé. |
|------------------------------------|----------|----------|
| $\text{Fe}^2\text{O}^3$ .....      | 33,7     | 33,67    |
| $\text{P}^2\text{O}^5$ .....       | 42,1     | 42,06    |
| $\text{AzH}^3$ .....               | 14,1     | 13,6     |
| $\text{H}^2\text{O}$ (diff.) ..... | 10,1     | »        |

On n'obtient donc qu'un produit un peu plus riche en

hydrate ferrique, quoique entièrement soluble; cet hydrate provient sans doute d'une décomposition partielle du pyrophosphate ferrique par l'alcali très concentré.

Ce résultat faisait prévoir qu'en opérant en solution ammoniacale très diluée, on arriverait à rendre inappréciable cette teneur en hydrate ferrique. On y arrive effectivement en laissant s'évaporer une solution saturée de pyrophosphate ferrique dans l'ammoniaque étendue.

Il se dépose bientôt une boue formée de deux couches : l'une, rouge, à la partie supérieure du dépôt; l'autre, jaune clair, à la partie inférieure.

Cette dernière, séchée à 50° dans une atmosphère d'ammoniaque, correspond à la formule



on trouve, en effet :

|                                    | Observé. | Calculé. |
|------------------------------------|----------|----------|
| $\text{Fe}^2\text{O}^3$ .....      | 21,75    | 21,95    |
| $\text{P}^2\text{O}^5$ .....       | 19,5     | 19,48    |
| $\text{AzH}^3$ .....               | 9,3      | 9,13     |
| $\text{H}^2\text{O}$ (diff.) ..... | 50,55    | 50,56    |

*Ce sel donne dans l'eau une solution jaune, non alcaline, et où le fer est masqué.*

Il semble donc démontré qu'en présence d'eau l'ammoniaque donne avec le pyrophosphate ferrique un composé de formule  $(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Fe}^4 + 8\text{AzH}^3$ , à l'eau près. Ce n'est pas un composé d'addition, car le fer et l'ammoniaque y sont masqués.

Ce corps incristallisable, et analogue aux colloïdes, peut entraîner sous forme soluble une faible quantité d'hydrate ferrique qui paraît provenir d'une attaque du sel de fer par l'ammoniaque, et dont la proportion va croissant avec la concentration de cet alcali.

On peut cependant pousser plus loin l'action de l'ammoniaque sur le pyrophosphate ferrique. Quand on traite

du pyrophosphate ferrique  $(P^2O^7)^3Fe^4, 9H^2O$ , humecté d'eau ( $\frac{1}{6}$  de son poids environ), par un courant de gaz ammoniac, une réaction vive se déclare.

En broyant de temps en temps le composé produit, pour permettre l'attaque complète des grains qu'il forme, on obtient au bout de plusieurs heures, et après dessiccation dans un courant de gaz ammoniac sec, une poudre qui rappelle par sa couleur l'oxyde puce de plomb.

Elle est dissociable, soluble en rouge dans l'eau, en donnant une liqueur alcaline, où le fer est masqué.

La formule correspond à



on a, en effet :

|                               | Observé. | Calculé. |
|-------------------------------|----------|----------|
| $\frac{AzH^3}{Fe^2O^3}$ ..... | 1,27     | 1,25     |
| Perte au feu.....             | 45,3     | 45,9     |

De même, en traitant par un courant de gaz ammoniac le précipité chamois obtenu par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le pyrophosphate ferrique, on arrive à un composé couleur puce foncé, ayant la formule



on a, en effet,

$$\frac{AzH^3}{Fe^2O^3} : 1,658 \quad \text{au lieu de} \quad 1,66.$$

Comme le précédent, ce corps est soluble dans l'eau; la solution, rouge, est alcaline, le fer y est masqué.

Il semble impossible de pousser plus loin la saturation en ammoniaque, au moins sous la pression ordinaire.

Les amines grasses, comme la méthylamine, l'éthylamine, donnent lieu à des phénomènes analogues.

De même l'aniline donne, avec le pyrophosphate ferrique en excès, une gelée rouge transparente soluble dans

un excès d'aniline; la pyridine donne un composé marron clair. Ces corps dissociables, décomposés par l'eau, en leurs éléments initiaux, n'ont pas pu être amenés à l'état de composés définis.

#### DÉRIVÉS AMMONIACAUX DES FERRIPYROPHOSPHATES.

On pouvait espérer que les composés précédents se formeraient lors de l'action de l'ammoniaque sur une solution de ferripyrophosphate de soude et permettraient d'expliquer la coloration rouge que prend la solution.

En réalité, cette réaction est beaucoup plus compliquée; j'ai pu cependant y constater les phénomènes suivants :

Quand on verse, à une température voisine de  $10^{\circ}$ , de l'ammoniaque dans une solution à 15 pour 100 environ de ferripyrophosphate de sodium contenant ou non un excès de pyrophosphate de sodium, le liquide rougit au début. Mais, si l'on fait surnager le liquide par une couche d'ammoniaque à  $29^{\circ}$  Baumé, celle-ci diffuse lentement vers le bas, et l'on observe :

1° Un précipité cristallin se formant lentement et dont le poids atteint environ le tiers du pyrophosphate de soude de la solution;

2° A la zone de séparation des deux liquides initiaux, une couche de grumeaux rouge brique;

3° Dans l'ammoniaque, on constate parfois la présence de longues aiguilles feutrées, incolores, mêlées de grumeaux jaunes.

J'ai pu fractionner le précipité cristallin, isoler les grumeaux rouges. Voici les résultats obtenus :

#### *Étude du précipité cristallin.*

Ce précipité se comporte comme des cristaux mixtes de pyrophosphates de fer et de sodium ammoniacaux. La

teneur en sel de sodium varie avec la concentration de la solution en pyrophosphate alcalin. Quant à la teneur en ammoniacque, elle est intimement liée à celle en fer et ne peut prendre par rapport à celle-ci que deux valeurs, suivant la concentration du liquide en ammoniacque au moment de la précipitation.

1° Quand la solution du sel complexe surmontée par l'ammoniacque est à peine colorée en jaune, la précipitation commence en milieu peu alcalin. Les cristaux formés se présentent sous forme de petites plaques rectangulaires, jaunes, souvent écornées.

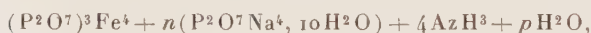
Dans ces cristaux, le rapport du fer à l'ammoniacque est représenté par le rapport

$$\frac{\text{Fe}}{n \text{ AzH}^3},$$

où l'on a trouvé pour  $n$  les valeurs

$$n = 1,02, \quad n = 0,99 \quad (\text{moyenne : } 1).$$

En opérant avec des liqueurs contenant des quantités variables de pyrophosphate de soude, j'ai obtenu les cristaux répondant à la formule



dans lesquels  $n$  et  $p$  ont présenté les valeurs conjuguées

$$\begin{aligned} n_1 &= 39, & p_1 &= 70, \\ n_2 &= 21, & p_2 &= 90. \end{aligned}$$

Ces sels donnent une solution jaune non alcaline, où le fer est masqué, comme l'ammoniacque.

2° Quand la précipitation se fait en liquide très alcalin, soit à peu près 6 pour 100 de  $\text{AzH}^3$  au litre, les cristaux précipités ont une couleur orangée; ils sont composés d'aiguilles courtes et grosses, souvent maclées en croix de Saint-André.

Le rapport du fer à l'ammoniaque y est représenté par l'expression

$$\frac{\text{Fe}}{n \text{ Az H}^3},$$

où  $n$  a pris les valeurs

$$n = 1,5, \quad n = 1,51, \quad n = 1,496 \quad (\text{moyenne : } 1,5).$$

Tous ces cristaux orangés ont une constitution qu'on peut représenter par la formule



J'ai préparé ceux qui correspondent aux valeurs

$$\begin{aligned} n_1 &= 11, & p_1 &= 0, \\ n_2 &= 8, & p_2 &= 0, \\ n_3 &= 39, & p_3 &= 20. \end{aligned}$$

Comme dans les sels jaunes précédents, le fer et l'ammoniaque y sont masqués.

#### *Étude des grumeaux rouges.*

Les grumeaux rouges, quoique incristallisables, correspondent, au contraire, à un composé constant, bien défini.

En les séchant sur de la porcelaine poreuse dans un courant de gaz ammoniac dilué d'air bien sec, on les amène à avoir la formule



On a trouvé, en effet, à l'analyse :

|                                                           |      |            |       |
|-----------------------------------------------------------|------|------------|-------|
| Perte au feu ( $\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Az H}^3$ ). | 50,3 | au lieu de | 50,2  |
| Fe.....                                                   | 8,8  | »          | 8,71  |
| Az H <sup>3</sup> .....                                   | 2,64 | »          | 2,65  |
| P.....                                                    | 12,3 | »          | 12,06 |

Ce corps est soluble en rouge dans l'eau; sa solution, faiblement alcaline, ne donne pas les caractères des sels ferriques, ni par le ferrocyanure, ni par le sulfocyanure.

Quand on l'abandonne à l'air à l'état humide, il se liquéfie en donnant une masse visqueuse d'un rouge violacé extrêmement foncé. Il perd alors peu à peu 80 pour 100 à peu près de son ammoniacque, 50 pour 100 de son eau, et finalement se réduit à une poudre rouge brique, soluble dans l'eau, contenant encore du fer masqué et répondant à la formule



L'analyse donne, en effet :

|                          | Observé. | Calculé. |
|--------------------------|----------|----------|
| Perte au feu.....        | 45,3     | 45,5     |
| $\frac{Fe}{AzH^3}$ ..... | 16,3     | 16,5     |

De l'étude qui précède on est en droit de conclure que la coloration rouge donnée par l'ammoniacque, dans les solutions de ferripyrophosphates, semble due à la formation de *plusieurs* dérivés complexes ammoniacaux.

#### REMARQUE SUR LES DÉRIVÉS AMMONIACAUX.

Tous ces dérivés, où le fer et souvent l'ammoniacque sont totalement masqués, rappellent les dérivés ammoniacaux du cobalt, ou cobaltamines.

D'après Werner, on peut représenter les cobaltamines par l'une des deux formules

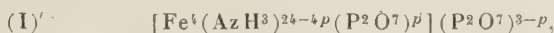


dans lesquelles X représente un radical acide monovalent et R un métal également monovalent; la partie entre crochets renferme les éléments masqués.

Dans ces formules, l'ammoniacque peut d'ailleurs être remplacée, molécule par molécule, par de l'eau.

Si l'on remplace X par le groupement  $(P^2O^7)^{\frac{1}{4}}$ , ce qui

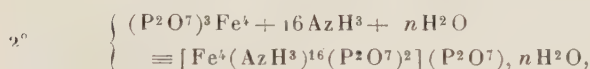
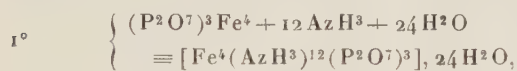
force à quadrupler les formules, si l'on remplace le cobalt par le fer, on fait correspondre aux cobaltamines les composés



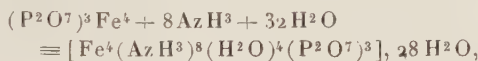
Or, j'ai préparé des corps du premier type, correspondant aux valeurs

$$p = 2, \quad p = 3.$$

Ce sont d'abord les corps obtenus par l'action du gaz ammoniac sur le pyrophosphate de fer dont les formules sont



avec, en plus, le composé analogue résultant de l'action d'une solution d'ammoniaque sur le pyrophosphate ferrique

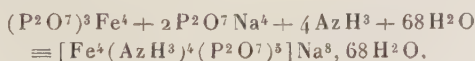


qui, nous l'avons vu, contient de l'eau de constitution difficile à éliminer par la chaleur, comme l'ammoniaque d'ailleurs.

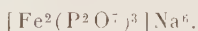
J'ai obtenu encore, parmi les sels du deuxième type, ceux qui correspondent aux valeurs

$$q = 2, \quad q = 3.$$

Ce sont, d'abord, les grumeaux rouges obtenus dans l'action de l'ammoniaque sur le ferripyrophosphate de soude, qui sont



puis les ferripyrophosphates eux-mêmes, par exemple,



On pourrait objecter que certains de ces corps ont une réaction alcaline et que, par suite, l'ammoniaque ne semble pas faire tout entière partie d'un radical complexe. Mais des faits analogues se présentent dans l'étude des cobaltamines peu stables; en particulier, le chlorure dichrocobaltique



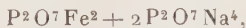
précipite la totalité de son chlore, et non pas seulement le tiers, quand on le traite par l'azotate d'argent. Cependant on n'a jamais refusé à ce corps l'entrée dans le système de Werner.

En tout cas, il est intéressant de constater la coïncidence existant entre les formules de Werner et celles des composés complexes étudiés jusqu'ici. *Ces sels complexes semblent donc être les premiers termes d'une série nouvelle de composés ferriques, analogues aux cobaltamines, mais beaucoup moins stables et incristallisables en général.*

## CHAPITRE II.

### ÉTUDE DES FERROPYROPHOSPHATES.

La solution saturée de pyrophosphate ferreux dans le pyrophosphate de soude contient ces deux sels dans le rapport



quelle que soit la température, quelle que soit la concentration en sel alcalin.

Cette solution doit donc contenir un sel complexe, le ferropyrophosphate de sodium



comme le prouve encore l'ensemble des caractères analytiques suivants :

La solution, presque incolore quand on l'a préparée à l'abri de l'air, donne :

1° *Par le sulphydrate d'ammoniaque*, un précipité de sulfure noir, comme les sels ferreux ;

2° *Par l'ammoniaque*, une coloration vert sale ;

3° *Par la potasse*, une coloration vert sale, puis, par un excès de réactif, un précipité de même couleur ;

4° *Par le carbonate de sodium*, la même coloration verte ;

5° *Par le ferricyanure de potassium*, rien ;

6° *Par l'acide acétique*, un précipité gélatineux blanc.

Cette solution est peu stable, surtout si elle est concentrée, et à température un peu élevée ; elle laisse alors déposer des pyrophosphates doubles, en particulier le sel



Mais la propriété saillante de cette solution est sa grande oxydabilité, déjà mise en évidence par M. Job (1). Quand on l'expose à l'air, on la voit se colorer en vert sale, puis en rouge. Elle devient de plus en plus alcaline, absorbe l'acide carbonique de l'air et contient finalement un ferripyrophosphate. L'oxydation peut donc se traduire par l'équation



Je me suis occupé surtout de l'action réductrice des ferropyrophosphates, tant sur les sels minéraux que sur les composés organiques, action d'autant plus remarquable que ces composés complexes agissent d'eux-mêmes comme réducteurs alcalins.

---

(1) JOB, *Annales de Chimie et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XX, 1900.

*Réduction des sels métalliques.*

En cherchant à préparer par double décomposition les ferropyrrophosphates des métaux lourds, j'ai obtenu, dans bien des cas, des phénomènes de réduction remarquables, principalement avec les sels d'or, d'argent, de mercure et de cuivre.

*Cas des sels d'or.* — En ajoutant peu à peu une solution de chlorure d'or étendue (1 pour 1000) à une dissolution de ferropyrrophosphate de sodium à 5 pour 100, on constate, à froid, une réduction presque instantanée. Le métal réduit forme, au début, une solution colloïdale, qui par un excès de sel d'or se transforme en une suspension extrêmement fine ne précipitant qu'avec une mextrée lenteur.

La couleur du liquide contenant l'or réduit dépend de la grosseur des grains d'or et, par suite, du mode de préparation. Par exemple, en versant goutte à goutte la solution de sel d'or, et en agitant après chaque addition, on obtient une solution d'un rouge vineux foncé, stable, qui n'est pas, au début, résoluble au microscope. En versant la même quantité de sel d'or d'un seul coup, on obtient une solution colloïdale éphémère qui se trouble bientôt. La couleur du liquide, dans ce dernier cas, est violacée.

Ce qui reste cependant constant, dans cette expérience et dans toutes celles qui vont suivre, c'est la faculté qu'ont les dérivés complexes de l'acide pyrophosphorique de donner un métal réduit à l'état de suspension très fine, ou même de solution colloïdale, extrêmement stable et fortement colorée.

*Cas des sels d'argent.* — Les sels d'argent, en solution neutre, alcaline ou très faiblement acide, donnent lieu, à froid, à une réduction immédiate, avec formation d'un précipité d'argent réduit impur extrêmement ténu, et

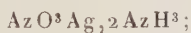
tout à fait différent des flocons donnés dans les mêmes circonstances par les sels ferreux normaux.

Si l'on part de liqueurs très étendues, l'argent reste à l'état de solution colloïdale, d'un noir violacé, qui, par l'addition d'un excès de sel d'argent, se coagule et devient résoluble au microscope. Mais, même alors, l'argent forme une suspension extrêmement stable, ne précipitant pas sensiblement, même au bout de plusieurs mois, même après une centrifugation énergique.

Ces solutions mi-colloïdales flocculent rapidement en flocons noirs par l'addition d'acides, de sels alcalins (chlorure, sulfate, phosphate, hyposulfite), par le sulfate de zinc, d'aluminium, par l'azotate d'argent, etc. Le coagulum, filtré, lavé rapidement et essoré, peut être encore remis en émulsion dans l'eau lorsqu'il est encore humide. Après centrifugation énergique, on peut de nouveau coaguler le liquide clair qui surnage, et recommencer ainsi plusieurs fois. On perd seulement à chaque opération un peu de l'argent sous forme de résidu compact.

Pour étudier la composition de l'argent réduit par les ferropyrophosphates, j'ai employé comme sel coagulant l'azotate d'argent ammoniacal, dont l'alcali permet de redissoudre les sels complexes de fer et d'argent qui pourraient être précipités.

A une solution de ferropyrophosphate à 5 pour 100, on ajoute un excès d'azotate d'argent ammoniacal

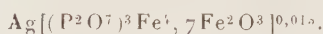


on filtre le précipité à travers une couche épaisse de papier, on l'essore et on le lave rapidement. Il présente alors l'aspect d'une masse pâteuse qui prend un éclat bronzé quand on l'écrase avec l'ongle. Cette masse, placée dans le vide sec, donne une poudre noire qui perd 6 pour 100 environ d'eau au rouge sombre et prend un aspect métallique, gris d'acier.

A l'analyse, elle donne :

|                                          |      |
|------------------------------------------|------|
| Ag . . . . .                             | 79,1 |
| Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . . | 16,7 |
| P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .  | 4,45 |

ce qui correspond à peu près à la formule

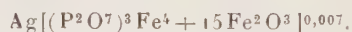


Le précipité précédent, encore humide, donne par agitation avec l'eau un liquide stable noir violacé, partiellement résoluble au microscope, et contenant 9<sup>g</sup> d'argent au litre.

Cette solution, précipitée de nouveau par un excès de sel d'argent, donne un argent réduit encore impur, qui, desséché au rouge, correspond à la composition suivante :

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| Ag . . . . .                             | 82,94 |
| Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . . | 14,83 |
| P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .  | 2,27  |

D'où la formule



Cette nouvelle précipitation a enlevé à l'argent réduit la moitié de son phosphore, mais a peu changé sa teneur en fer.

Des précipitations ultérieures enrichissent encore lentement le colloïde en argent, mais au détriment du rendement, à cause des pertes qui accompagnent chaque redissolution.

L'argent réduit par les ferropyrrophosphates n'est donc jamais pur; le précipité qu'on obtient n'est d'ailleurs qu'un colloïde coagulé entraînant fatalement une partie des constituants de la solution où il a pris naissance. Mais son intérêt consiste dans ce fait qu'on peut obtenir, en l'absence de matières organiques, et par simple voie chimique, des solutions colloïdales d'argent, de couleur noir

violacé, tout à fait différentes comme aspect des solutions organiques d'argent colloïdal.

*Cas des sels de mercure.* — Les sels de mercure sont réduits à froid à l'état de sels mercurieux, puis, par un excès de sel complexe ferreux, du mercure se dépose.

Ainsi, quand on verse un excès de chlorure mercurique dans une solution de ferropyrophosphate de sodium à 5 pour 100, il se dépose de suite à froid un précipité blanc qui, après lavage, ne retient plus que des traces de fer et de phosphore. C'est du chlorure mercurieux.

D'ailleurs la réaction de la solution est restée alcaline, comme au début; on y constate la présence d'un ferripyrophosphate, ce qui permet de formuler la réduction de la façon suivante, qui serait applicable encore aux cas des sels d'or et d'argent :



Quand on emploie une solution à 15 pour 100 de sel réducteur, la réaction est plus brutale, le chlorure mercurieux précipité est toujours souillé de mercure qui le colore en gris marron. Si l'on n'ajoute qu'une faible quantité de chlorure mercurique, celui-ci est totalement réduit à l'état de mercure mêlé d'oxyde, qui se dépose en une boue noire.

Ces réactions sont données encore par les sels stanneux, mais les ferropyrophosphates se distinguent de ces derniers sels par la facilité avec laquelle ils donnent des produits de réduction d'aspect colloïdal.

Ainsi, quand on verse dans la solution réductrice étendue (à 5 pour 100) un peu de chlorure mercurique, on voit apparaître un précipité blanc de chlorure mercurieux qui peu à peu passe au gris, au noir et semble se redissoudre, en donnant une solution d'aspect très fortement colloïdal. Par réflexion, le liquide paraît boueux et d'un gris perle foncé, tandis que, par transparence, il apparaît

parfaitement limpide et de couleur marron. Un excès de sel mercurique transforme cette solution colloïdale en une suspension extrêmement stable, mais cependant résoluble au microscope.

*Cas des sels de cuivre.* — Les sels de cuivre sont réduits avec production d'oxyde cuivreux, mêlé quelquefois d'un peu de cuivre, surtout en solution concentrée et chaude.

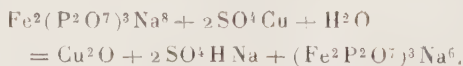
Si l'on verse goutte à goutte une solution de sulfate de cuivre dans du ferropyrophosphate de sodium, on constate la formation d'un précipité bleuâtre de sel complexe de cuivre qui se redissout bientôt après avoir jauni.

La liqueur prend alors un aspect très nettement colloïdal; elle est verte par réflexion, jaune ou rouge par transparence, suivant la teneur en cuivre.

L'addition d'un peu de sel de cuivre donne lieu à la coagulation de cette solution; il se produit alors un précipité d'oxyde cuivreux, d'abord extrêmement ténu, qui par un excès du coagulant se dépose mélangé de ferro- et ferripyrophosphates de cuivre.

La solution, d'abord alcaline, a perdu progressivement ce caractère au fur et à mesure qu'on y ajoutait du sulfate de cuivre. On est arrivé ainsi à la neutralité, moment où l'hydrate s'est précipité. Puis la réaction est devenue faiblement acide, et c'est alors que l'addition d'un excès de sel de cuivre a provoqué la précipitation de ferro- et ferripyrophosphates de cuivre.

Tout s'explique fort bien de la façon suivante : au début, le sel complexe a donné lieu à la production d'oxyde cuivreux et de sulfate acide de sodium, d'après la réaction



La réaction acide du sulfate de sodium a été masquée

par les sels complexes de fer, à réaction naturellement un peu alcaline. La quantité de sel de cuivre réduit allant en croissant, la liqueur est devenue de moins en moins alcaline; elle a atteint même une faible acidité.

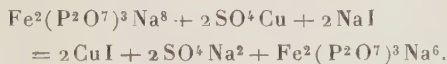
Dès ce moment de l'oxyde cuivreux n'a pu se produire, sous peine d'être aussitôt redissous, et il s'est précipité simplement un mélange de sels complexes de cuivre.

Cette production d'hydrate cuivreux se réalise encore quand on remplace le sulfate de cuivre par une solution de carbonate dans le carbonate de sodium; on obtient même un produit beaucoup plus pur, car le carbonate de soude ne décompose pas les sels complexes de fer et dissout les sels complexes de cuivre.

On peut encore employer comme liqueur cuivrique la liqueur de Fehling, mais alors le pouvoir réducteur des ferropyrophosphates est partagé par les ferrooxalates et les sels ferreux.

En somme, les sels ferreux semblent réduire à l'état d'hydrate cuivreux les solutions alcalines de cuivre (liqueur de Fehling, carbonate double de cuivre et de sodium); mais les ferropyrophosphates, à cause de leur réaction alcaline propre, peuvent réduire les solutions neutres ou même légèrement acides des sels de cuivre.

D'ailleurs, si l'on ajoute à la solution réductrice un iodure ou un bromure alcalin, l'addition de sel cuivrique donne un précipité, non pas d'oxyde cuivreux, mais d'iodure ou de bromure cuivreux. La réaction de la solution reste alcaline, comme l'indique la formule



Comme application, on peut signaler la grande sensibilité de la réaction donnée par les sels de cuivre sur les ferropyrophosphates. L'aspect très nettement colloïdal, la coloration jaune de la liqueur permettent avec un peu

d'habitude de retrouver 0<sup>mg</sup>,02 de cuivre au centimètre cube. Cette nouvelle réaction des sels de cuivre réussit bien en présence d'un excès de pyrophosphate de soude qui solubilise les autres métaux à l'état de sels complexes; elle est intermédiaire comme sensibilité entre les réactions données par l'ammoniaque et le ferrocyanure de potassium.

*Compléments.* — Les ferropyrophosphates présentent encore quelques réactions colorées qui les rapprochent encore davantage des sels stanneux.

Ainsi, les *tungstates* donnent en solution légèrement acide une coloration bleue. Or, on sait que les sels stanneux donnent avec les tungstates un précipité jaune, bleuissant par les acides, tandis que les sels ferreux ordinaires donnent seulement un précipité ocre ne changeant pas par les acides.

Avec les *molybdates* en solution légèrement acide, on observe une coloration verte, puis bleue, comme le ferait l'hydrogène sulfuré, le chlorure stanneux, par suite de la réduction progressive de l'acide molybdique.

#### RÉDUCTION DES CORPS ORGANIQUES.

L'action des ferropyrophosphates sur les composés organiques n'est pas moins nette; ce sont, de tous les sels ferreux complexes, ceux dont le pouvoir réducteur est le plus marqué. Ils sont au moins aussi actifs que les ferroxalates ou l'hydrate ferreux, considérés jusqu'ici avec Eder <sup>(1)</sup> comme les plus réducteurs.

Ainsi, la quinone est réduite à froid, avec formation immédiate d'hydroquinone; l'indigo bleu est transformé en indigo blanc qui se dissout dans la liqueur alcaline provenant de la transformation du ferropyrophosphate en soude et ferripyrophosphate.

---

(<sup>1</sup>) EDER, *Monatshefte Chem.*, t. I, p. 137.

Mais c'est avec les dérivés nitrés qu'on observe les réactions les plus nettes, qui aboutissent à la transformation des groupes  $AzO^2$  en groupes  $AzH^2$ , avec quelquefois formation de dérivés azoïques.

Pour cette étude, il y a lieu de distinguer les dérivés mononitrés et polynitrés.

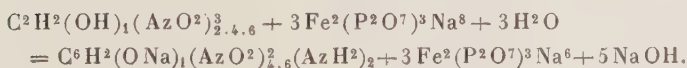
*Cas des dérivés polynitrés.*

Ces corps sont généralement réduits instantanément, même à froid, avec formation de nitroamines.

Quand le composé polynitré possède une fonction phénol ou acide qui le rend plus soluble, la réduction se fait en ajoutant à la solution de ferropyrophosphate le composé organique à l'état solide ou dissous.

Dans le premier cas, le composé organique se trouve constamment en présence d'un excès de sel ferreux; on obtient alors un produit réduit au maximum. Dans le deuxième cas, tout dépend de la proportion de sel ferreux. Dans tous les cas cependant, la réduction semble s'arrêter ou devenir extrêmement lente dès qu'il ne reste plus qu'un groupement  $AzO^2$  dans la molécule du composé organique.

Ainsi, en ajoutant peu à peu du ferropyrophosphate à une solution froide d'acide picrique, on constate une coloration rouge intense du liquide. En acidulant au bout d'une heure par l'acide acétique, et agitant avec de l'éther, on peut isoler du liquide des cristaux rouges qui, après modification, fondent à  $167^\circ$ . Ce corps, à fonction acide, est l'acide picramique ou dinitro-4.6-amino-2-phénol, dont on avait obtenu le sel de sodium lors du mélange de l'acide picrique et du sel ferreux complexe, d'après la réaction



En ajoutant un excès de sel ferreux et en chauffant au-dessous de 60° pour éviter une décomposition du sel complexe, on peut, par la même technique, isoler de la solution des cristaux jaune foncé de nitrodiaminophénol



Il semble impossible de pousser plus loin la réduction du phénol trinitré.

Des résultats analogues ont été obtenus avec la trinitro-résorcine



qui se transforme d'abord en un composé cristallisant en lamelles rouge cuivré, fondant à 190°, ce qui l'identifie avec la dinitro-aminorésorcine



Enfin, il est facile de constater que l'acide trinitrobenzoïque



subit aussi l'action réductrice des ferropyrophosphates, avec formation d'acides aminés, sans perte d'anhydride carbonique, comme cela se serait produit au contact de réducteurs acides. Sans doute la réaction alcaline du sel complexe salifie le groupe  $\text{CO}^2\text{H}$  et lui donne la stabilité nécessaire.

#### *Cas des dérivés mononitrés.*

Cette réduction se fait très lentement même à chaud. Ainsi, au bout de 24 heures de chauffe à 60°, on ne constate qu'une réduction insensible de la nitrobenzine, même quand on ajoute de l'alcool pour augmenter la solubilité du corps nitré dans la liqueur réductrice.

Cependant, avec les phénols mononitrés, la réduction se produit. Le paranitrophénol



par exemple, donne lentement du paramidophénol



La réaction est lente, même à chaud.

Au contraire, le métanitrophénol  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH}), (\text{AzO}^2)_3$  se réduit beaucoup plus vite, même à froid, avec formation de l'amidophénol correspondant, et aussi de composés azoïques.

Il est intéressant de rapprocher ces derniers faits des résultats obtenus par MM. Goldschmidt et Eckardt <sup>(1)</sup>. D'après eux, l'hydrate stanneux en solution alcaline réduit lentement les ortho- et paranitrophénols ainsi que les nitroanilines correspondantes en donnant des aminophénols ou des diamines. Au contraire, les dérivés métanitrés sont réduits plus lentement avec formation de dérivés azoïques, hydroxylaminés, etc.

*Remarques sur quelques réactions colorées.*

Cette étude de la réduction des composés nitrés amène à quelques remarques sur certaines réactions colorées.

Ainsi, l'acide picrique rougit par les cyanures, par suite de la formation d'isopurpurates; il rougit encore, avec formation d'acide picramique, par l'action d'un tartrate ou d'un oxalate ferrososodique à froid, ou d'une solution alcaline de sel stanneux à chaud. Il faut ajouter maintenant à ces corps les ferropyrophosphates.

De même, la cacothéline, dérivé nitré de la brucine, donne, avec les ferropyrophosphates, une coloration améthyste, regardée souvent comme caractéristique des sels stanneux.

---

(<sup>1</sup>) GOLDSCHMIDT et ECKARDT, *Zeit. physik. Chemie*, t. LVI, p. 385.

## CONCLUSION.

*En somme, les ferropyrophosphates ont un pouvoir réducteur tout à fait comparable à celui des solutions alcalines d'hydrates stanneux; ils se présentent comme supérieurs aux ferrooxalates qui sont sans action sur les sels de cuivre et de mercure, sans action aussi sur certains dérivés nitrés. Malheureusement, dans la pratique, leur emploi semble limité par leur instabilité qui empêche de les chauffer assez pour accélérer ou compléter les réductions. De plus, ils introduisent dans les liqueurs du fer qu'il sera gênant d'éliminer, car seuls les réactifs réducteurs comme les sulfures permettent de le précipiter en présence d'acide pyrophosphorique, et l'on pourra craindre quelquefois une action réductrice des réactifs employés sur les corps déjà réduits par le sel ferreux complexe.*

## VITESSE D'OXYDATION DES SELS FERREUX.

Les résultats précédents ont permis de classer les ferropyrophosphates à côté des sels stanneux, au point de vue des propriétés réductrices. Il m'a semblé intéressant de comparer ces sels aux divers composés ferreux pour définir en quelque sorte numériquement les qualités réductrices du complexe ferropyrophosphorique.

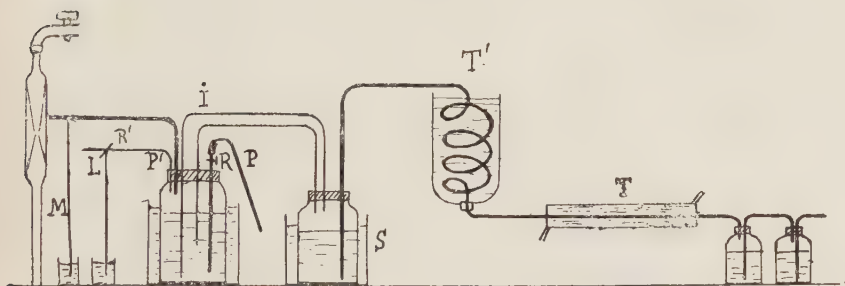
Je me suis arrêté à la méthode suivante :

Un violent courant d'air, de débit constant, est injecté dans la solution ferreuse à oxyder. On prélève de temps en temps un échantillon du liquide pour y doser le fer total et le fer encore au minimum d'oxydation; on peut alors étudier comment varie avec le temps l'oxydation du dérivé complexe.

Cette méthode rappelle celle de Manchot et Herzog <sup>(1)</sup>, qui agitaient les solutions à étudier dans une atmosphère d'oxygène, mais elle a l'avantage d'obtenir une répartition plus homogène de l'agent oxydant dans la liqueur ferreuse.

L'expérience m'a montré que, pour avoir des résultats comparables dans une série d'expériences, il faut réaliser un débit constant de l'air, sa répartition homogène dans tout le liquide; il faut, de plus, réaliser une température bien définie; c'est ce qui justifiera la complexité de l'appareil employé, que je vais décrire.

Fig. 2.



La solution à oxyder est placée dans un récipient cylindrique à large goulot de  $\frac{1}{2}$  litre qu'elle remplit aux  $\frac{2}{3}$ . Ce récipient est fermé par un bouchon qui laisse passer :

1<sup>o</sup> Un tube d'aspiration A, relié à une trompe à eau, et branché sur un manomètre à mercure M;

2<sup>o</sup> Six tubes d'aération I, destinés à l'injection de l'air, et qui se terminent à diverses hauteurs dans le liquide par une étroite ouverture, dont l'axe est dirigé dans divers sens. On réalise ainsi une pulvérisation régulière de l'air et un brassage énergique de la solution;

(<sup>1</sup>) HERZOG et MANCHOT, *Zeitsch. für anorg. Chemie*, t. XXVII, 1901, p. 397.

3° Un ensemble de deux tubes P et P', destinés aux prises d'essai;

4° Un thermomètre plongeant dans le liquide.

Tout l'ensemble est posé dans un bain d'eau B.

Les tubes P et P' se composent, d'abord d'un siphon démontable P à robinet R, par où s'écoule le liquide soutiré, puis d'un tube P', grâce auquel on peut amorcer le siphon par insufflation. Ce tube P' est muni d'un manomètre M' permettant de surveiller l'appareil, et branché sur un robinet à 3 voies R' ouvert vers l'extérieur, au moment de l'insufflation.

Pour faire une prise d'essai, on ouvre à la fois R et R', et l'on souffle brusquement en L. Au bout de 5 ou 6 secondes, on a soutiré assez de liquide; on ferme R et R'.

On démonte alors la partie mobile P, on la nettoie ainsi que le robinet R, qu'on ouvre enfin une seconde pour laisser rentrer dans l'appareil le liquide qui remplit le tube P. Toutes ces opérations prennent à peine 15 secondes quand on en a l'habitude; comme on peut facilement soustraire le liquide soutiré à l'action oxydante de l'air, on réduit au minimum les perturbations introduites dans la marche de l'appareil par la prise d'essai, et les erreurs provenant de l'action de l'air sur la liqueur d'essai à titrer.

L'air injecté était soigneusement débarrassé d'anhydride carbonique par la potasse; il passait ensuite dans une longue série de serpentins T refroidis par l'eau, et suivis la plupart du temps par d'autres serpentins T' immergés dans la glace fondante. L'air, alors amené à 0°, se saturait ensuite d'eau par barbotage en S, sans variation de température, de façon à ne pas faire varier la concentration des solutions dans les expériences de longue durée; enfin, après filtration, il était injecté dans la solution ferreuse.

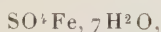
La figure ci-contre donne une idée schématique de l'ensemble de l'appareil.

*Oxydation du sulfate ferreux.*

J'avais dès le début remarqué l'oxydabilité extrême de certains sels ferreux complexes, oxydabilité qui diminuait beaucoup par l'addition d'un acide minéral capable de faire rétrograder le complexe vers un sel ferreux normal.

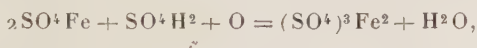
Pour chercher à simplifier la technique des prises d'essai dans l'appareil précédent, j'ai d'abord étudié l'oxydation du sulfate ferreux en liqueur acide ayant une concentration comparable à celle des solutions des sels ferreux complexes.

Mes premières expériences ont donc porté sur une solution de sulfate ferreux



contenant 25,5 de sel dans 260<sup>cm</sup>³ de solution, soit 15,94 de fer au litre. J'y avais ajouté la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour dissoudre l'oxyde ferrique produit dans l'oxydation.

L'aération, dans une telle solution, provoque la réaction



qui aboutit à une liqueur neutre.

Dans ce cas, on peut négliger en première approximation l'oxydation qui suit la prise d'essai. L'échantillon de liquide est alors titré de suite au permanganate qui détermine le fer encore ferreux. On titre ensuite le fer total.

Les volumes  $c$ ,  $c_0$  de liqueur permanganique versés dans les deux cas permettent de calculer de suite la fraction  $\gamma$  de fer oxydé, soit

$$\gamma = \frac{c_0 - c}{c_0}.$$

A une température variant entre 13°,75 et 14°,25, avec

un débit de 1<sup>l</sup>,5 d'air (à 0° et sous la pression normale) par minute, j'ai obtenu au bout du temps  $t$  les valeurs suivantes pour  $c$ ,  $c_0$  et  $\gamma$  :

| $t$ .                   | $c$ . | $c_0$ . | $\gamma$ . |
|-------------------------|-------|---------|------------|
| <sup>h</sup><br>35..... | 17,8  | 18,6    | 0,043      |
| 45.....                 | 19,0  | 20,0    | 0,05       |
| 93,5.....               | 13,0  | 14,4    | 0,097      |
| 119.....                | 11,0  | 12,4    | 0,113      |
| 167.....                | 13,2  | 15,3    | 0,163      |

L'oxydation du sulfate ferreux acidulé est donc extrêmement lente en solution étendue. Dans l'émulsion d'air et de solution ferreuse, il était passé, à la fin de l'expérience, environ 4<sup>kg</sup>,300 d'oxygène, soit 400 000 fois plus qu'il n'en avait été absorbé.

Pour l'étude des sels complexes, la technique d'une prise d'essai s'imposait donc. L'échantillon était reçu dans de l'acide sulfurique dilué qui le transformait en sulfates de fer. On pouvait dès lors, avant la prise d'essai suivante, titrer sans grandes précautions le fer encore à l'état ferreux. Le titrage du fer total était remis à la fin de l'expérience. En s'astreignant d'ailleurs à opérer sur des prises d'essai de volume à peu près constant et faites à des intervalles de temps réguliers, on a pu, par une première expérience rapide, augmenter beaucoup la rapidité des dosages dans une expérience définitive, au point de permettre facilement un essai toutes les 3 minutes.

#### *Oxydation des sels complexes ferreux.*

Dans les expériences qui suivent, j'ai opéré en général à 0°, sur des solutions contenant la même quantité de fer que la solution précédente de sulfate, mais à divers états; les solutions complexes étaient préparées dans le gaz d'éclairage, et versées dans l'appareil marchant déjà à vide. Le temps nécessaire au transvasement et à la pose

du bouchon était réduit à 4 ou 5 secondes; il n'introduisait qu'une erreur relative négligeable sur l'origine du temps.

Voici les résultats obtenus :

*Solution de ferropyrrophosphate de sodium* (1<sup>g</sup>,94 de fer au litre) :

| <i>t.</i>    | <i>c.</i> | <i>c<sub>0</sub>.</i> | <i>γ.</i> |
|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 3 minutes... | 20,0      | 27,8                  | 0,281     |
| 6 » ...      | 14,8      | 28,6                  | 0,482     |
| 9 » ...      | 9,2       | 29,0                  | 0,683     |
| 12 » ...     | 3,8       | 28,4                  | 0,866     |
| 15 » ...     | 1,8       | 41,2                  | 0,956     |

Ce sel complexe est donc presque totalement oxydé au bout de 15 minutes. Dans les mêmes conditions, le sulfate ferreux n'aurait eu que le  $\frac{1}{30000}$  de son fer transformé en fer ferrique.

*Solution de ferrométaphosphate de sodium* (1<sup>g</sup>,94 de fer au litre) :

| <i>t.</i>       | <i>c.</i> | <i>c<sub>0</sub>.</i> | <i>γ.</i> |
|-----------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 12,5 minutes... | 15,8      | 17,2                  | 0,081     |
| 18 » ...        | 27,0      | 30,2                  | 0,106     |

*Solution de ferrooxalate de potassium* (1<sup>g</sup>,94 de fer au litre) :

| <i>t.</i>    | <i>c.</i> | <i>c<sub>0</sub>.</i> | <i>γ.</i> |
|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 6 minutes... | 6,1       | 10,2                  | 0,40      |
| 12 » ...     | 4,9       | 14,0                  | 0,65      |
| 19 » ...     | 2,3       | 15,0                  | 0,85      |
| 27 » ...     | 0,25      | 8,3                   | 0,97      |

Dans cette expérience, les valeurs de *c* ne représentent pas les volumes de permanganate versés dans le liquide jusqu'à coloration, mais le volume qu'il aurait fallu verser pour oxyder le fer seul, déduction faite du volume utilisé pour la destruction de l'acide oxalique.

On peut donc classer ces sels ferreux complexes de même type par rang d'oxydabilité croissante de la façon suivante :

- 1° Ferrométaphosphates (courbe I).
- 2° Ferrooxalates (courbe II).
- 3° Ferropyrrophosphates (courbe III).

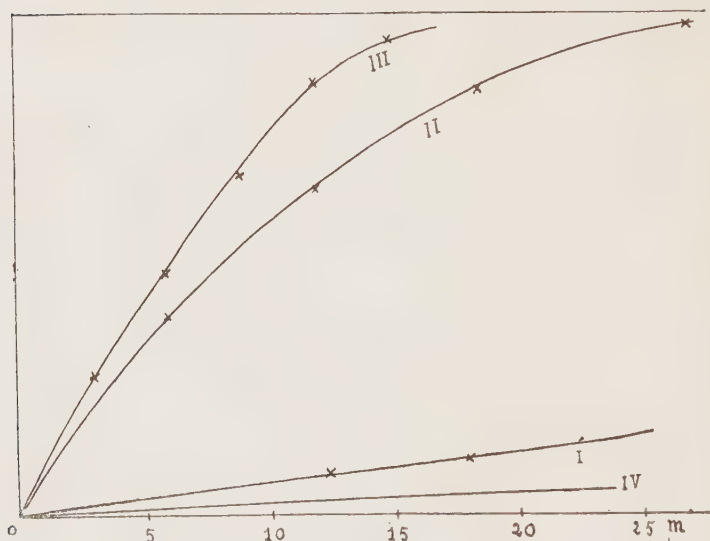


Fig. 3. — Courbes d'oxydation des sels ferreux.

- |      |                                           |
|------|-------------------------------------------|
| I.   | Courbe d'oxydation du ferrométaphosphate; |
| II.  | » » du ferrooxalate;                      |
| III. | » » du ferropyrrophosphate;               |
| IV.  | » » du sulfate ferreux                    |
- (ordonnées multipliées par 200).

Ils sont beaucoup plus oxydables que les sels ferreux normaux, comme le montrent les courbes ci-contre où les ordonnées relatives au sulfate ferreux ont été multipliées par 200.

D'ailleurs, si on mesure le rapport des coefficients angulaires des tangentes à l'origine, qui donnent les vitesses d'oxydation au départ, on trouve des nombres

variant en gros comme les chiffres suivants :

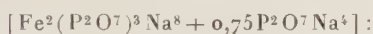
|                         |       |
|-------------------------|-------|
| Sulfate ferreux.....    | 1     |
| Ferrométaphosphate..... | 450   |
| Ferrooxalate.....       | 5.500 |
| Ferropyrophosphate..... | 7.000 |

*Influence de certains composés sur l'oxydation.*

Pour compléter l'étude particulière du ferropyrophosphate de sodium, j'ai cherché quelle était l'influence de certains réactifs sur la vitesse d'oxydation du sel à 0°, les conditions d'aération restant les mêmes.

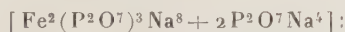
Le pyrophosphate de soude stabilise la solution complexe, en empêchant la dissociation de l'ion  $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}^7)^3$ , comme il est facile de le voir à l'aide des réactifs du fer. J'ai étudié son action dans deux solutions contenant toujours 18,94 de fer au litre, à l'état de ferropyrophosphate, mais en présence d'un excès de pyrophosphate de soude. Voici les résultats obtenus :

1° *Solution contenant*



| <i>t.</i>    | <i>c.</i> | <i>c<sub>0</sub>.</i> | <i>γ.</i> |
|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 3 minutes... | 13,4      | 20,0                  | 0,330     |
| 6 » ...      | 11,8      | 25,2                  | 0,532     |
| 9 » ...      | 5,8       | 26,2                  | 0,768     |
| 12 » ...     | 0,9       | 33,6                  | 0,973     |
| 15 » ...     | 0,2       | 40,8                  | 0,995     |

2° *Solution contenant*



| <i>t.</i>    | <i>c.</i> | <i>c<sub>0</sub>.</i> | <i>γ.</i> |
|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 3 minutes... | 15,4      | 31,0                  | 0,503     |
| 6 » ...      | 9,2       | 26,6                  | 0,654     |
| 9 » ...      | 3,3       | 29,6                  | 0,888     |
| 12 » ...     | 0,2       | 35,4                  | 0,994     |

En comparant ces résultats à ceux que l'on a obtenus dans l'étude du sel complexe pur, on constate que le pyrophosphate de soude en excès active l'oxydation de façon très nette. Les courbes ci-contre en rendent compte de suite.

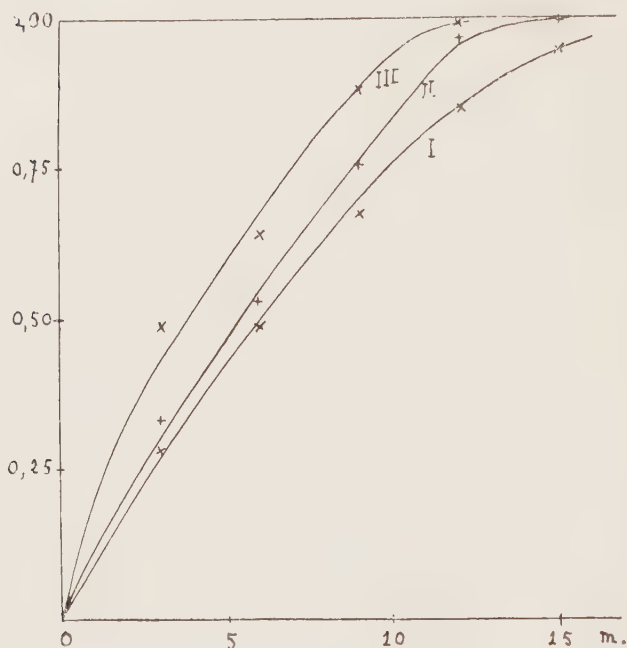
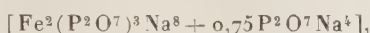


Fig. 4. — Influence du pyrophosphate de soude sur la vitesse d'oxydation.

- I. Courbe d'oxydation du sel  $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Na}^6$ ;  
 II. » » de  $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Na}^6 + 0,75\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$ ;  
 III. » » de  $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Na}^6 + 2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$ .

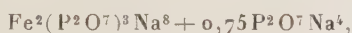
Le pyrophosphate de soude a, en solution, une réaction alcaline. On aurait pu attribuer l'augmentation de la vitesse d'oxydation à cette réaction, de sorte que j'ai dû, pour élucider la question, examiner l'influence des alcalis (soude et ammoniaque). Voici les principaux résultats de cette étude :

1° *Solution contenant*

avec 0<sup>g</sup>,04 de soude au litre pour 1<sup>g</sup>,94 de fer :

| <i>t.</i>    | <i>c.</i> | <i>c</i> <sub>0</sub> . | <i>γ.</i> |
|--------------|-----------|-------------------------|-----------|
| 3 minutes... | 16,6      | 23,4                    | 0,291     |
| 6 » ...      | 14,4      | 27,6                    | 0,478     |
| 9 » ...      | 8,1       | 28,1                    | 0,653     |
| 12 » ...     | 2,1       | 28,6                    | 0,926     |
| 15 » ...     | 0,3       | 24,6                    | 0,975     |

L'addition de soude qui colore le liquide au vert sale, mais précipiterait de l'hydrate ferreux, si on en mettait un excès, a eu pour effet de diminuer un peu l'oxydabilité du sel complexe.

2° *Solution contenant*

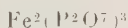
avec 0<sup>g</sup>,2 d'ammoniaque au litre, pour 1<sup>g</sup>,94 de fer :

| <i>t.</i>    | <i>c.</i> | <i>c</i> <sub>0</sub> . | <i>γ.</i> |
|--------------|-----------|-------------------------|-----------|
| 3 minutes... | 10,0      | 17,2                    | 0,418     |
| 6 » ...      | 6,05      | 17,8                    | 0,663     |
| 9 » ...      | 3,2       | 21,4                    | 0,850     |
| 12 » ...     | 0,6       | 24,0                    | 0,975     |
| 15 » ...     | 0,2       | 30,0                    | 0,993     |

L'ammoniaque, qui ne précipite pas d'hydrate ferreux, mais donne un dérivé ammoniacal complexe comme avec les ferripyrophosphates, a augmenté au contraire l'oxydabilité du sel complexe.

Des expériences m'ont montré que l'addition d'un acide même faible a pour effet de diminuer la vitesse d'oxydation.

En résumé, toute cause qui tend à détruire le groupement complexe

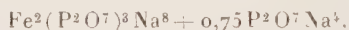


(additions d'acides, de soude) diminue l'oxydabilité. Toute cause qui empêche la dissociation de ce même complexe (additions de pyrophosphate, d'ammoniaque) augmente au contraire l'oxydabilité.

Tout se passe donc comme si le caractère réducteur n'était pas tant attaché à l'ion Fe qu'aux groupements complexes ferreux peu stables. Rappelons d'ailleurs qu'en étudiant la réduction des sels minéraux et des composés organiques, nous avons constaté que certains corps, non attaqués par les sels ferreux même en solution alcaline, subissaient au contraire l'action des sels ferreux complexes, sauf toutefois en liqueur nettement acide, qui détruit le groupement complexe.

#### *Action de la chaleur.*

Comme on pouvait s'y attendre la vitesse d'oxydation croît, pour une concentration donnée, quand la température s'élève. Ainsi, en opérant à 16° avec une solution contenant



à raison de 1<sup>g</sup>,94 de fer au litre, j'ai trouvé :

| <i>t.</i>     | <i>c.</i> | <i>c<sub>0</sub>.</i> | <i>γ.</i> |
|---------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 3 minutes...  | 15,6      | 25,0                  | 0,376     |
| 6    »    ... | 9,6       | 27,4                  | 0,646     |
| 9    »    ... | 2,8       | 26,8                  | 0,895     |
| 12   »    ... | 0,3       | 30,0                  | 0,990     |
| 15   »    ... | 0,2       | 41,6                  | 0,998     |

valeurs qui donnent une courbe bien différente de celle qu'on obtiendrait à 0°.

#### *Remarque sur les expériences précédentes.*

Il ne faudrait pas tirer des expériences précédentes, ni des recherches similaires, comme celles de Herzog et

Manchot, plus de conclusions qu'elles n'en comportent en toute rigueur.

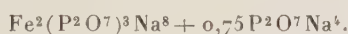
Elles viennent contrôler et compléter les expériences de réduction des corps minéraux et organiques, elles permettent le classement des divers sels réducteurs; mais il est difficile d'en tirer des conclusions rigoureuses relativement au mécanisme de l'oxydation. En particulier, on ne peut conclure, des chiffres précédents, au caractère mono-, bi- ou trimoléculaire de la réaction.

On ne peut en effet relier la concentration  $c$  au temps  $t$  par une relation de la forme

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (\text{où } k \text{ et } n \text{ sont des constantes}).$$

Bien plus, il est facile de montrer que la vitesse d'oxydation, *mesurée dans l'appareil précédent*, peut décroître dans certains cas quand la concentration augmente.

Pour le montrer, j'ai étudié deux solutions contenant un petit excès de pyrophosphate de soude et répondant à la formule globale



La première contenait 1<sup>g</sup>,55 de fer au litre, la deuxième 1<sup>g</sup>,94. En opérant à 0°, toujours avec le même débit d'air de 1<sup>l</sup>,5 à la minute, j'ai obtenu les résultats suivants :

*Première solution à 1<sup>g</sup>,55 de fer au litre (courbe I).*

| $t.$                     | $c.$ | $c_0.$ | $\gamma.$ |
|--------------------------|------|--------|-----------|
| 3 minutes.....           | 11,4 | 19,2   | 0,406     |
| 6       »       .....    | 6,2  | 19,6   | 0,684     |
| 9       »       .....    | 3,2  | 21,4   | 0,850     |
| 12       »       .....   | 0,7  | 33,8   | 0,979     |
| 14,5       »       ..... | 0,3  | 19,8   | 0,985     |

Deuxième solution à 1<sup>e</sup>,94 de fer au litre (courbe II).

| $t.$           | $c.$ | $c_0.$ | $\gamma.$ |
|----------------|------|--------|-----------|
| 3 minutes..... | 13,4 | 20,0   | 0,33      |
| 6 » .....      | 11,8 | 25,2   | 0,532     |
| 9 » .....      | 5,8  | 26,2   | 0,768     |
| 12 » .....     | 0,9  | 33,6   | 0,973     |
| 15 » .....     | 0,2  | 40,8   | 0,995     |

Comme le montrent les courbes ci-contre, ce n'est qu'aux fortes dilutions en sel ferreux que reparait la

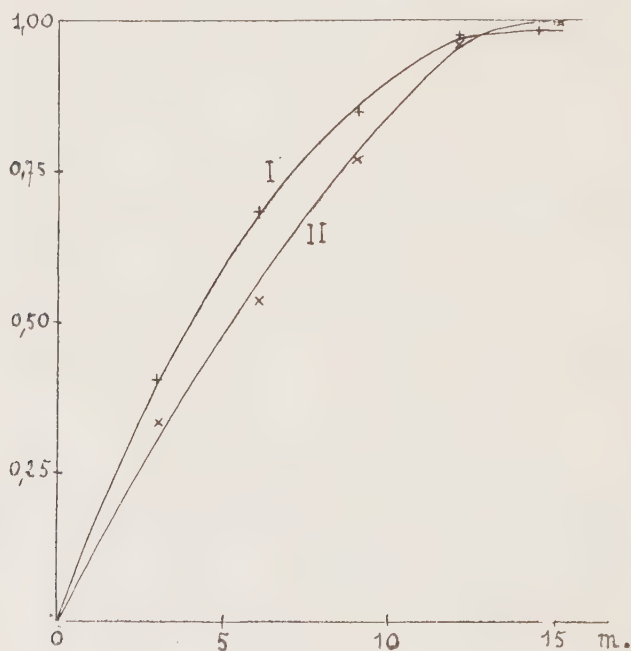


Fig. 5. — Influence de la concentration.

I. Courbe d'oxydation de la solution étendue;

II. » » de la solution concentrée.

relation normale entre la concentration et la vitesse d'oxydation.

On peut expliquer ces anomalies en remarquant que, dans les expériences précédentes, la rapidité de l'oxydation dépend à la fois de la vitesse de dissolution de l'oxygène et de la vitesse d'oxydation du sel ferreux par l'oxygène dissous.

Si la vitesse d'oxydation du sel par l'oxygène dissous était infinie, la quantité de fer oxydé croîtrait comme le poids d'air dissous, c'est-à-dire, pour un régime donné de l'appareil, proportionnellement au temps. La concentration  $c$  en sel encore ferreux serait alors représentée par la formule

$$(I) \quad \frac{c_0 - c}{c_0} = k_1 t \quad (k_1 = \text{const.}).$$

Si la vitesse de dissolution de l'oxygène était infinie, la solution serait constamment saturée de gaz, et la réaction serait représentée par l'une des deux relations

$$(II) \quad c = c_0 e^{-k_2 t} \quad (\text{réaction monomoléculaire}),$$

$$(III) \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) = k_3 t \quad (\text{réaction polymoléculaire}).$$

En fait, ces deux cas limites ne seront jamais réalisés, et l'on observera une loi d'oxydation intermédiaire.

Avec les sels complexes extrêmement oxydables, c'est la relation (I) qui semble au début indiquer l'allure du phénomène, avec une vitesse d'oxydation indépendante de la concentration  $c$ . On le vérifie bien sur les courbes précédentes, dont le début est fort peu incurvé.

Cependant, à la fin de l'expérience, la dilution du sel ferreux restant ralentit beaucoup l'oxydation; la loi d'action de masse, symbolisée par les équations (II) et (III), régit presque seule le phénomène; on doit retrouver une vitesse d'oxydation variant dans le même sens que les concentrations. C'est bien ce qui a été vérifié à la fin des deux dernières expériences.

Au contraire, avec des sels lentement oxydables, la

concentration de la solution en oxygène reste sensiblement constante ; on doit retrouver des phénomènes normaux.

Ainsi, avec le sulfate ferreux qui s'oxyde suivant la formule



la vitesse de la réaction doit pouvoir s'écrire

$$\frac{dc}{dt} = -\lambda c^2 \gamma,$$

$c$  étant la concentration du sulfate ferreux,  $\gamma$  celle de l'acide sulfurique. Or, dans les expériences déjà décrites, on avait la relation  $\gamma = \mu c$ ,  $\mu$  étant une constante.

On doit donc avoir

$$\frac{dc}{dt} = -kc^3$$

ou, en intégrant,

$$\frac{kc_0^2 t}{2} = \left(\frac{c_0}{c}\right)^2 - 1.$$

En appliquant cette relation aux chiffres obtenus, on trouve pour  $\frac{kc_0^2}{2}$  les valeurs suivantes :

| $t.$           | $\frac{kc_0^2}{2}$ |
|----------------|--------------------|
| 35 heures..... | 0,00257            |
| 45 » .....     | 0,00245            |
| 93,5 » .....   | 0,00247            |
| 119 » .....    | 0,00237            |
| 167 » .....    | 0,00257            |

$k$  varie donc fort peu ; la loi de Guldberg et Waage est applicable, et, dans ce cas, l'aération donne lieu à un phénomène bien défini, qui se traduit par une réaction trimoléculaire.

Si l'on avait voulu, dans le cas des sels complexes très oxydables, représenter l'oxydation par une formule de la forme

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n,$$

on aurait trouvé, pour toutes les valeurs de  $n$ , des valeurs de  $k$  croissant du simple au double du commencement à la fin de l'oxydation.

Dans ce cas, les méthodes d'oxydation par aération ne donnent pas lieu à un phénomène simple ; elles ne peuvent en toute rigueur que classer comparativement les divers sels réducteurs.

### CHAPITRE III.

#### ÉTUDE MAGNÉTIQUE DES COMBINAISONS COMPLEXES.

L'étude des dérivés complexes du fer m'a amené naturellement à examiner leurs propriétés magnétiques. Ces recherches ont été généralisées ensuite à l'ensemble des combinaisons salines des divers métaux ; elles sont résumées dans ce dernier Chapitre.

#### HISTORIQUE.

Après les travaux de Plucker (1), Wiedemann (2) publia, de 1865 à 1878, un travail considérable sur les sels des métaux ferromagnétiques. Il observa que les propriétés magnétiques du fer et du cobalt disparaissaient dans les ferrocyanures, les ferricyanures et les cobalticyanures.

Cette remarque, renforcée par des mesures ultérieures, amenait à la conclusion que, « lorsqu'un des métaux ferromagnétiques entre dans l'anion d'un sel, comme par exemple les ferrates, vanadates, manganates, etc., les propriétés qu'il possédait dans le cation sont absolument changées, jusqu'au diamagnétisme du composé » (3).

Il semblait donc démontré, au moins dans les cas précités, que le magnétisme ne se présente pas comme une

---

(1) PLÜCKER, *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, 1848, p. 321.

(2) WIEDEMANN, *Pogg. Ann.*, t. CXXVI, 1865, et t. CXXXV, 1868.

(3) DU BOIS, *Rapport du Congrès internat.*, t. II, p. 498.

propriété de l'atome, et Wiedemann (<sup>1</sup>) laissait déjà entendre que les propriétés magnétiques d'un métal tiennent au mode de groupement des atomes dans les composés où il figure. Il en concluait qu'une variation de propriétés d'un métal, quand on passe d'un composé à un autre, doit provenir d'une variation de constitution. Bien plus, il établit (<sup>2</sup>) qu'on peut suivre la dissociation du chlorure ferrique dissous par la diminution de la susceptibilité magnétique de la solution.

Les recherches plus précises qui suivirent, telles que celles de Townsend, de Liebknecht et Wills, de Kœnigsberger et de St. Meyer, n'apportèrent que des chiffres plus précis, mais peu d'idées nouvelles, ni de loi générale reliant les propriétés magnétiques aux propriétés chimiques. D'ailleurs, la plupart du temps, ces séries de mesures portaient seulement sur les sels usuels du fer et des métaux ferromagnétiques.

Je suis parti de l'idée préconçue que bien des propriétés physiques d'un métal doivent être masquées dans ses combinaisons complexes, au même titre que ses propriétés chimiques. Le magnétisme en particulier ou le diamagnétisme d'un métal devait donc s'atténuer, être masqué, au fur et à mesure que les caractères analytiques du métal étaient moins apparents.

C'est bien ce que j'ai pu vérifier.

#### *Technique.*

J'ai voulu réaliser une technique simple, capable de rendre des services dans un laboratoire de Chimie et me suis adressé pour cela à la méthode bien connue, dite *du tube en U*, due à Quincke.

La solution à étudier est placée dans un tube en U,

---

(<sup>1</sup>) WIEDEMANN, *Galvanismus*, 2<sup>e</sup> Partie. t. II, p. 695-697.

(<sup>2</sup>) WIEDEMANN, *Ann. der Physik.*, t. V, p. 45.

dont les deux branches verticales ont des sections très différentes  $s$  et  $S$ . La branche la plus étroite est placée dans l'entrefer d'un électro-aimant.

Quand le courant passe, on constate une dénivellation  $h$  entre les deux surfaces libres du liquide, qui se traduit par un déplacement  $\delta$  du ménisque de l'entrefer.

On a

$$\delta = \frac{S}{S+s} h.$$

Si  $H$  est le champ à la surface de ce ménisque,  $H'$  le champ à l'autre surface libre du liquide,  $\mu$ ,  $\mu'$ ,  $\mu_0$ ,  $\mu'_0$  les perméabilités correspondantes pour le liquide et le gaz qui le baigne, enfin si l'on désigne par  $\rho$ ,  $\rho_0$  les masses spécifiques de ces deux corps, on peut exprimer la valeur de  $\delta$  de la façon suivante :

Le liquide étant en équilibre, imaginons une déformation virtuelle du système, qui déplace le petit ménisque de  $d\delta$ . Le travail  $d\mathcal{E}_1$  des forces de pesanteur se réduit à l'élévation d'un volume  $sd\delta$  de liquide et à l'abaissement d'un même volume de gaz. On a donc

$$d\mathcal{E}_1 = -\varepsilon(\rho - \rho_0)gsh d\delta \quad (\varepsilon = \pm 1).$$

Le travail des forces magnétiques, au petit ménisque, est

$$d\mathcal{N}_1 = \varepsilon \frac{1}{8\pi} (\mu - \mu_0) H^2 s d\delta$$

et, au grand ménisque,

$$d\mathcal{N}_2 = \varepsilon \frac{1}{8\pi} (\mu'_0 - \mu') H'^2 s d\delta.$$

On doit avoir, s'il y avait initialement équilibre,

$$d\mathcal{E}_1 + d\mathcal{N}_1 + d\mathcal{N}_2 = 0$$

ou enfin

$$(\mu - \mu_0)H^2 - (\mu' - \mu'_0)H'^2 = 8\pi h(\rho - \rho_0)g.$$

Quand les rapports  $\frac{H'}{H}$  et  $\frac{\rho_0}{\rho}$  sont négligeables au degré de précision des mesures, l'équation précédente se réduit à

$$(\mu - \mu_0)H^2 = 8\pi h \rho g$$

ou encore, en introduisant les susceptibilités magnétiques  $\chi$  et  $\chi_0$ , et tenant compte de la valeur de  $h$ ,

$$(1) \quad (\chi - \chi_0)H^2 = 2 \frac{S + s}{S} \delta \rho g.$$

La mesure directe de  $H$  est pénible; il vaut mieux la remplacer par un étalonnage préalable de l'appareil à l'aide de l'eau distillée. Pour une même valeur du champ, c'est-à-dire pour une même valeur du courant qui traverse l'électro, on constate une dénivellation  $\delta_1$  donnée par la formule

$$(2) \quad (\chi_1 - \chi_0)H^2 = 2 \frac{S + s}{S} \delta_1 \rho_1 g,$$

les lettres affectées de l'indice  $s$  étant relatives à l'eau.

La comparaison des équations (1) et (2) donne, en posant

$$\lambda = \frac{\delta \rho}{\delta_1 \rho_1},$$

$$\chi = \chi_0 + \lambda(\chi_1 - \chi_0),$$

relation vraie en grandeur et en signe, si l'on convient de compter, dans les deux expériences, les déplacements positivement dans un sens et négativement dans l'autre.

J'ai pris pour valeur de  $\chi_1$ ,  $-7,5.10^{-7}$ , et pour  $\chi_0$ , soit  $+0,25.10^{-7}$  dans le cas de l'air, soit 0 dans le cas du gaz d'éclairage ou du vide. Naturellement le chiffre relatif à l'air correspond aux conditions normales de pression et de température.

Dans ces conditions, l'appareil étant étalonné dans l'air, on a :

1° Pour une solution étudiée dans l'air,

$$(I) \quad \chi = (0,25 - 7,75\lambda) 10^{-7};$$

2° Pour une solution étudiée dans le gaz ou le vide,

$$(II) \quad \chi = -7,75\lambda 10^{-7}.$$

*Détails expérimentaux.*

Pour que cette méthode donne des résultats exacts, il est nécessaire que la valeur de  $H$ , qui figure dans les relations (1) et (2), soit la même dans les deux cas. Il est facile de réaliser pratiquement cette condition.

Devant l'entrefer d'un électro-aimant de Ruhmkorff, dont les deux pièces polaires sont maintenues à distance constante par de fortes cales de bois dur, on place à poste fixe un microscope horizontal  $M$ , muni d'un oculaire micrométrique permettant d'apprécier un déplacement de  $5\mu$ .

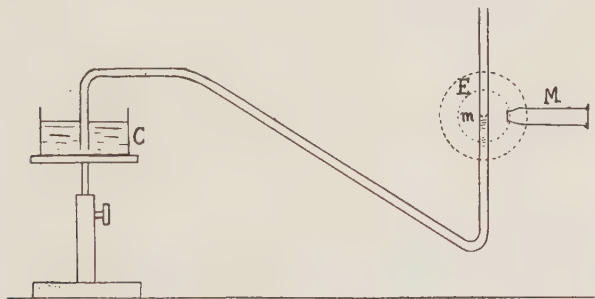


Fig. 6.

Le tube en U, d'un diamètre de  $6^{\text{mm}}$ , est fixé dans l'entrefer  $E$  d'une épaisseur de  $1^{\text{cm}}$ ; il est relié par un siphon à un cristalliseur cylindrique  $C$  d'environ  $6^{\text{cm}}$  de diamètre et porté par un support à crémaillère distant d'environ  $30^{\text{cm}}$  de l'entrefer. Une lampe à incandescence éclaire le ménisque.

Pour faire une mesure, on fait osciller plusieurs fois le liquide dans le tube en U, pour s'assurer qu'il le mouille parfaitement; puis on établit un courant d'intensité  $I$ . On agit sur le support à crémaillère, de façon à projeter le ménisque  $m$  sur une division du micromètre, toujours la même; puis on coupe le courant et l'on mesure la dénivellation  $\delta$  qu'il produisait.

Dans ces conditions, le ménisque se forme toujours au même endroit du champ et la valeur de  $H$  ne dépend que du courant  $I$ , d'autant plus qu'avec les solutions employées, très faiblement magnétiques, il n'y a pas à tenir compte de la déformation du champ produite par ces liquides.

En faisant varier la valeur de  $I$ , on détermine alors, par points, la courbe

$$(1') \quad \rho\delta = (\mu - \mu_0)f(I),$$

$I$  étant l'abscisse,  $\rho\delta$  l'ordonnée.

On refait la même suite de déterminations avec l'eau, ce qui donne la courbe analogue

$$(2') \quad \rho_1\delta_1 = (\mu_1 - \mu_0)f(I).$$

Ces deux courbes permettent de calculer l'expression

$$\lambda = \frac{\rho\delta}{\rho_1\delta_1}$$

qui intervient dans le calcul de la susceptibilité magnétique de la solution, et cela pour chaque valeur du champ.

L'expérience m'a montré que, pour des variations du champ comprises entre les limites extrêmes de 4000 et 25000 gauss,  $\lambda$  et par suite la susceptibilité ne varient pas sensiblement. De plus, en faisant croître le courant pour revenir ensuite du point initial, on retrouve les mêmes valeurs de  $\lambda$ , sans hystérésis sensible. Au degré de précision des mesures, on peut donc considérer  $\lambda$  comme con-

stant et prendre, comme valeur probable de cette quantité auxiliaire, sa valeur moyenne.

Deux procédés équivalents se présentent : ou bien on détermine pour un certain nombre d'abscisses le rapport des ordonnées des deux courbes (1') et (2') et on prend la moyenne des résultats ; ou bien on trace les deux courbes à la même échelle, sur deux feuilles d'un même papier. Comme chacune d'elles se déduit de l'autre par un balancement d'ordonnées,  $\lambda$  s'obtiendra par le rapport des surfaces comprises pour chaque feuille entre la courbe, l'axe des abscisses et deux perpendiculaires à cet axe menées par deux couples de points de mêmes abscisses.

Cette mesure de surface se fait rapidement par pesée, et l'on peut être sûr d'avoir au centième près la susceptibilité magnétique de la solution étudiée.

Quand on a affaire à des solutions oxydables à l'air, on doit modifier légèrement le dispositif précédent.

La solution est contenue dans un cristalliseur profond, fermé par un bouchon paraffiné. Ce bouchon porte un entonnoir à robinet R' servant à l'introduction des liquides. Il est traversé en outre par le tube en U à siphon *abc* qui, grâce au robinet à trois voies R, peut être mis en communication, soit avec le cristalliseur, soit avec l'extérieur. Un contrepoids C assure la stabilité de l'appareil sur son support.

Laissant le robinet R' ouvert, on commence par purger d'air tout l'appareil, grâce à un courant de gaz d'éclairage passant d'abord suivant le trajet *RabcR'*, puis suivant *RdR'*. On introduit alors la solution à étudier, en laissant le gaz se dégager par R. On ferme presque R', on fait passer un nouveau courant de gaz suivant *RabcR'* ; puis, R' étant définitivement fermé, on établit la continuité des communications suivant *dRabc*, le robinet R étant fermé du côté de l'air. Il ne reste plus qu'à amorcer le siphon en inclinant l'appareil.

Aucun dispositif n'a été installé pour amener le liquide à une température donnée. On prenait la température

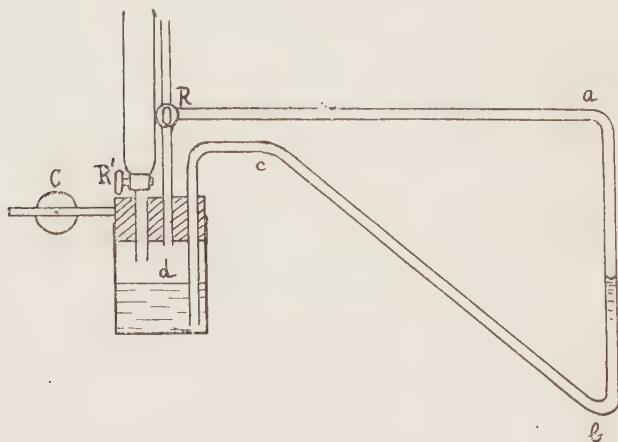


Fig. 7.

moyenne de chaque expérience, qui différait toujours extrêmement peu des températures extrêmes.

#### *Précision de la méthode.*

Peut-être pourrait-on faire à cette technique le reproche d'être un peu moins précise que les méthodes de zéro employées par Liebknecht et Wills et qui consistent à déterminer la susceptibilité magnétique des sels dissous en réalisant des solutions magnétiquement neutres, c'est-à-dire qui ne donnent pas de dénivellation, quand on les étudie dans le vide.

Mais cette méthode ne s'applique guère qu'aux sels normaux des métaux ferromagnétiques. Un grand nombre des composés que j'ai étudiés étaient diamagnétiques et, par conséquent, écartent d'emblée les méthodes de zéro. Beaucoup d'autres étaient insuffisamment magnétiques, ou trop peu solubles, ou trop instables en solution con-

centrée, pour qu'on pût penser imiter les deux physiciens allemands.

Pour rendre les expériences comparables, et pour montrer en particulier la facilité avec laquelle on pouvait faire du champ magnétique un réactif des combinaisons complexes, j'ai rendu uniforme la concentration en métal de chaque série de sels étudiés. Les solutions étaient en général *normale-décime*, sauf dans le cas où le diamagnétisme de l'eau était insuffisamment affecté par une si faible quantité de sel.

L'emploi de solutions étendues avait de plus l'avantage de permettre de négliger les traces de sels alcalins pouvant rester dans les solutions de sels complexes particulièrement instables et difficiles à préparer à l'état de pureté absolue. Enfin, on pouvait ainsi modifier sur place, par l'addition d'acides ou de bases, le caractère complexe de bien des solutions, et pour des mesures rapides négliger l'influence magnétique propre des éléments introduits.

Bien que je me sois écarté notablement des conditions où opèrent Liebkecht et Wills, j'ai retrouvé sensiblement les mêmes chiffres qu'eux dans l'étude des sels de métaux ferromagnétiques. Ma méthode est donc suffisante quand on ne désire pas dépasser une précision de  $\frac{11}{100}$ , si rarement d'ailleurs atteinte dans toutes les mesures similaires.

#### *Calcul de la susceptibilité des sels dissous.*

Pour déduire la susceptibilité magnétique des sels dissous de la susceptibilité de la solution, j'ai admis l'additivité des propriétés magnétiques du solvant et du sel, qui se vérifie bien en solutions étendues (1).

Ainsi, pour une solution aqueuse de masse spécifique

---

(1) MESLIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 8<sup>e</sup> série, t. VII p. 186.

$\rho$ , et contenant une masse  $p$  de sel dissous par unité de volume, la susceptibilité  $\chi$  sera liée à celle du corps dissous par la relation

$$\chi\rho = px - (\rho - p) \times 7,5 \times 10^{-7}.$$

Si la masse de corps dissous est numériquement égale au poids moléculaire  $m$ , la quantité  $mx$  qui figure dans l'expression de  $\chi$  s'appelle *la susceptibilité moléculaire*  $\chi_m$  du corps dissous.

La considération de cette nouvelle quantité permet de rendre plus facilement comparables les résultats expérimentaux, surtout si l'on pose  $\chi_m = a.A$ ,  $a$  étant le nombre d'atomes de métal figurant dans la formule du sel. Si, en effet, on passe en revue les divers sels d'un même métal, on trouve pour  $A$  une valeur pratiquement constante. Les éléments non métalliques semblent donc jouer un rôle magnétique négligeable et il sera légitime de regarder  $A$  comme définissant numériquement les propriétés magnétiques du métal à l'état de sels dissous. C'est dans ce sens que nous parlerons des *variations des propriétés magnétiques d'un métal* lors de son entrée dans des combinaisons complexes.

#### RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

A l'aide de la technique précédemment décrite, j'ai fait plusieurs séries d'expériences portant sur plus de cent solutions.

Chaque séance nécessitait un étalonnage préalable à l'aide de l'eau distillée, aussi pure que possible, qui avait servi à faire les solutions. J'ai même plusieurs fois vérifié l'absence d'impuretés magnétiques dans cette eau en la concentrant dans une capsule de platine et en constatant que sa susceptibilité n'était pas altérée.

Pour rendre les résultats plus expressifs et, en particulier, pour montrer combien facilement on peut mettre en

évidence du premier coup la variation des propriétés magnétiques d'un poids donné de métal à divers états, je donne dans les Tableaux suivants, non seulement la susceptibilité moléculaire des sels, mais encore la susceptibilité de leurs solutions.

1<sup>re</sup> série (température : 27°; pression : 76<sup>cm</sup>, 3)

L'appareil a été étalonné à l'eau distillée qui pour chaque valeur du courant  $I$  passant dans l'électro a donné les dénivellations suivantes  $\delta$  (chaque unité valant 50<sup>u</sup>).

*Eau distillée.*

| $I.$      | $\delta.$ |
|-----------|-----------|
| 9,1.....  | 7,1       |
| 12,1..... | 10,5      |
| 16,2..... | 15        |
| 15,5..... | 14,5      |
| 17,5..... | 16,2      |
| 20 .....  | 19,5      |
| 21 .....  | 21,5      |
| 26,2..... | 27,5      |
| 29,4..... | 30        |

L'appareil a ensuite servi à l'étude des sels ferriques complexes ou non, contenant tous 2<sup>g</sup>, 85 de fer dissous au litre, à divers états. Voici les solutions étudiées :

NITROPRUSSIATE DE SOUDE  $\text{Fe}^2(\text{CAz})^{10}(\text{AzO}^2)^2\text{Na}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ .

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,007$ .*

| $I.$      | $\delta.$ | $\rho\delta.$ |
|-----------|-----------|---------------|
| 35,6..... | 35        | 35,25         |
| 35 .....  | 34        | 34,24         |
| 29,7..... | 30,6      | 30,82         |
| 23,5..... | 24        | 24,19         |
| 20 .....  | 19,8      | 19,94         |
| 18 .....  | 16,9      | 17,02         |
| 24,5..... | 25,3      | 25,48         |

P.

5

FERRICYANURE DE POTASSIUM  $\text{Fe}^2(\text{CAz})^{12}\text{K}^6$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,008$ .*

| I.          | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-------------|------------|----------------|
| 25,9 .....  | 23,6       | 23,8           |
| 20,75 ..... | 18,5       | 18,65          |
| 18,9 .....  | 16         | 16,13          |
| 16,3 .....  | 13,8       | 13,91          |
| 35 .....    | 12 —       | 12,1 —         |
| 11,1 .....  | 8,2        | 8,27           |
| 8,8 .....   | 6,2 +      | 6,25           |

PYROPHOSPHATE DE FER AMMONIACAL ( $\text{P}^2\text{O}^7$ ) $^3\text{Fe}^4$ ,  $8\text{AzH}^3 + n\text{AzH}^3$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 0,988$ .*

| I.         | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|------------|------------|----------------|
| 25,1 ..... | 14         | 13,9           |
| 22 .....   | 11,6       | 11,5           |
| 19,2 ..... | 9,1        | 9              |
| 16,7 ..... | 7,6        | 7,5            |
| 10,4 ..... | 4,5        | 4,45           |
| 14,6 ..... | 6,8        | 6,7            |
| 18,3 ..... | 9          | 8,9            |
| 20,8 ..... | 11         | 10,9           |
| 24,8 ..... | 13,6       | 13,5           |
| 24,6 ..... | 13,1       | 13             |
| 20,8 ..... | 11         | 10,9           |
| 18,4 ..... | 8,6        | 8,5            |
| 16,3 ..... | 7,7        | 7,6            |
| 12,1 ..... | 5          | 4,95           |

## CITRATE FERRIQUE AMMONIACAL.

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,005$ .*

| I.         | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|------------|------------|----------------|
| 15,6 ..... | 1,9        | 5,95           |
| 19,6 ..... | 7,8        | 7,84           |
| 23,8 ..... | 10,2       | 10,25          |
| 33 .....   | 15,4       | 15,48          |

FERRIPYROPHOSPHATE DE SODIUM  $\text{Fe}_2(\text{P}^2\text{O}_7)^3\text{Na}^6$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,02$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 9,1.....  | 2,1        | 2,15           |
| 11,3..... | 3          | 3,06           |
| 14,7..... | 4,5        | 4,59           |
| 15,2..... | 4,6        | 4,69           |
| 17,1..... | 5          | 5,1            |
| 19,1..... | 5,7        | 5,8            |
| 25,3..... | 8,8        | 8,96           |
| 25,8..... | 8,9        | 9,07           |
| 21,8..... | 7,1        | 7,25           |
| 19,1..... | 6,1        | 6,2            |
| 16,9..... | 5,1        | 5,2            |
| 13,6..... | 4          | 4,1            |
| 19,1..... | 6,1        | 6,2            |
| 21,7..... | 7,3        | 7,45           |
| 22,2..... | 7,7        | 7,85           |
| 25,8..... | 8,8        | 8,97           |
| 26,1..... | 9,1        | 9,3            |

FERRIMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM  $\text{Fe}^2(\text{PO}_3)^{12}\text{Na}^6$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,025$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 26,5..... | 2,3        | 2,36           |
| 19,7..... | 1,6        | 1,64           |
| 15.....   | 1,2        | 1,23           |
| 19,3..... | 1,8        | 1,85           |
| 21,6..... | 2,0        | 2,05           |
| 25,5..... | 2,3        | 2,36           |

CHLORURE FERRIQUE  $\text{FeCl}^3$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,005$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 15,8..... | 2,1        | 2,11           |
| 22,1..... | 3,2        | 3,22           |
| 25,7..... | 3,8        | 3,82           |
| 13,5..... | 1,9        | 1,91           |
| 18,7..... | 2,8        | 2,81           |
| 25,2..... | 3,9        | 3,92           |

Cette première série de mesures, représentée par le faisceau de courbes ci-contre, peut se résumer dans le

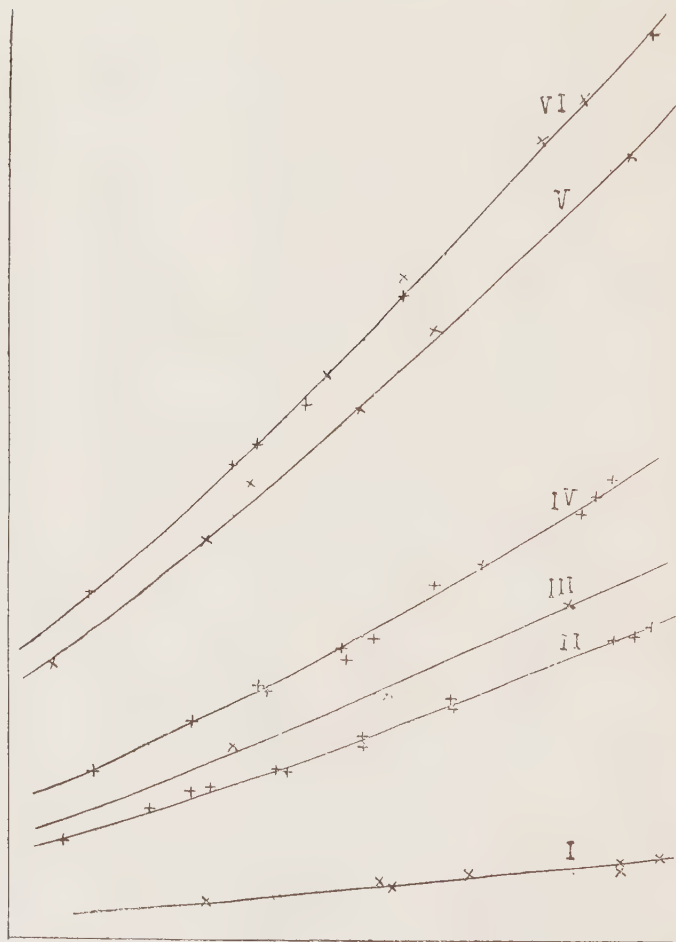


Fig. 8. — Courbes  $\rho\delta = f'(1)$ .

I, Ferrimétaphosphate; II, Ferripyrophosphate; III, Citrate ammoniacal; IV, Pyrophosphate ammoniacal; V, Ferri cyanure; VI, Nitroprussiate étendu, et cau.

Tableau suivant, qui donne des susceptibilités  $\chi$  des solutions et la susceptibilité moléculaire  $\chi_m$  des sels dissous :

| Sel dissous.                                                                              | $10^7 \cdot \chi$ . | $10^5 \cdot \chi_m$ . |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Nitroprussiate <sup>(1)</sup> $\text{Fe}^2(\text{CAz})^{10}(\text{AzO}^2)^2\text{Na}^2$ . | -7,54               | $-2 \times 14$        |
| Ferricyanure $\text{Fe}^2(\text{CAz})^{12}\text{C}^6$ .....                               | -6,51               | $+2 \times 173$       |
| Pyrophosphate $(\text{P}^2\text{O}^7)\text{Fe}^4, 8\text{AzH}^3$ .....                    | -3,58               | $+4 \times 799$       |
| Citrate .....                                                                             | -2,98               | $+ \times 804$        |
| Ferripyrophosphate $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Na}^6$ .....                 | -2,37               | $+2 \times 966$       |
| Ferrimétaphosphate $\text{Fe}^2(\text{PO}^3)^{12}\text{Na}^6$ .....                       | -0,426              | $+2 \times 1300$      |
| Chlorure (hydrolysé) $\text{FeCl}^3$ .....                                                | -0,85               | $+2 \times 1310$      |

Il est intéressant de comparer ces résultats aux propriétés analytiques des mêmes sels, qu'on peut résumer dans le Tableau :

| Par :                | Am HS.     | Na OH     | $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^4$ . | $\text{CAzSK}.$ |
|----------------------|------------|-----------|---------------------------------------|-----------------|
| Nitroprussiate.....  | coloration | rien      | rien                                  | rien            |
| Ferricyanure.....    | réduction  | rien      | rien                                  | rien            |
| Pyroph. ammon....    | précipité  | rien      | rien                                  | rien            |
| Citrate ammon.....   | »          | précipité | rien                                  | rien            |
| Ferripyrophosphate.  | »          | »         | rien                                  | rien            |
| Ferrimétaphosphate.  | »          | »         | coloration                            | faible col.     |
| Chlorure ferrique... | »          | »         | précipité                             | coloration      |

*On constate donc une variation parallèle des caractères magnétiques et analytiques du fer dans ces divers composés; le rôle magnétique d'un poids donné de fer en solution dépend donc essentiellement de la combinaison dans laquelle il est engagé, et il y est reconnu par le champ magnétique au même degré que par les réactifs ordinaires du fer.*

On peut d'ailleurs saisir sur le fait cette variation simultanée des propriétés magnétiques et analytiques.

Une solution de pyrophosphate ferrique ammoniacal, contenant  $2^{\frac{5}{16}}$  de fer au litre, a une susceptibilité magnétique  $\chi = -4,53.10^{-7}$ . Si on l'additionne d'acide

---

(<sup>1</sup>) Résultats vérifiés avec une solution à 25 pour 100 ( $\chi = 7,20.10^{-7}$ ).

chlorhydrique, pour revenir ensuite au titre initial, on trouve pour susceptibilité  $\chi = 2,35.10^{-7}$ , alors qu'une solution équivalente de chlorure ferrique donne  $\chi = -2,44.10^{-7}$ .

Ce retour aux propriétés magnétiques des sels ferriques ne peut être imputé au chlorure d'ammonium qui a pris naissance ; et l'on constate en même temps la réapparition dans la liqueur des caractères analytiques des sels ferriques normaux.

2<sup>e</sup> série (température : 35° ; pression : 76<sup>cm</sup>, 2).

Dans cette série de mesures, j'ai étudié les solutions de sels ferreux, contenant toutes 2<sup>g</sup>,01 de fer au litre. A cause de la grande oxydabilité des sels ferreux complexes, les mesures ont été faites dans le gaz d'éclairage, sauf pour le ferrocyanure.

L'étalonnage à l'eau distillée a donné les chiffres suivants :

*Eau distillée.*

| I.        | δ.   |
|-----------|------|
| 14,2..... | 9,6  |
| 17,4..... | 12,7 |
| 22 .....  | 17,7 |
| 24,1..... | 20   |
| 26,7..... | 22,6 |
| 28,9..... | 25   |
| 33,3..... | 28,2 |
| 32,8..... | 27,8 |
| 28 .....  | 23,8 |
| 25,2..... | 20,7 |
| 20,3..... | 15,6 |

L'appareil ainsi réglé a servi à étudier les solutions suivantes :

FERROCYANURE DE POTASSIUM  $\text{Fe}^2(\text{C}\text{Az})^{12}\text{K}^8$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,008$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 15,8..... | 12         | 12,1           |
| 20,2..... | 15,8       | 15,93          |
| 21,9..... | 18         | 18,14          |
| 28,9..... | 25         | 25,2           |
| 26,1..... | 22,1       | 22,3           |
| 25,8..... | 22         | 22,2           |
| 21,7..... | 17         | 17,14          |
| 18,7..... | 14         | 14,1           |
| 15.....   | 11         | 11,09          |

FERROMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM  $\text{Fe}^2(\text{P}\text{O}^3)^{12}\text{Na}^8$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,025$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35,6..... | 14         | 14,35          |
| 27,1..... | 10,5       | 10,76          |
| 19,7..... | 6,8        | 6,97           |
| 16,6..... | 5,5        | 5,64           |
| 15,3..... | 5          | 5,13           |
| 14,2..... | 4,4        | 4,5            |

FERROOXALATE DE POTASSIUM  $\text{Fe}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6\text{K}^8$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,02$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 33,5..... | 11,3       | 11,5           |
| 32,6..... | 10,8       | 11,2           |
| 25,2..... | 8,1        | 8,26           |
| 18,6..... | 5,3        | 5,40           |
| 33,7..... | 11,3       | 11,52          |
| 23,2..... | 7,5        | 7,65           |
| 13,5..... | 3,8        | 3,88           |
| 13.....   | 3,6        | 3,67           |

FERROPYROPHOSPHATE DE SODIUM  $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Na}^8$ .*Solution diamagnétique*  $\rho = 1,025$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 34,2..... | 10,8       | 11,07          |
| 20,8..... | 6,2        | 6,35           |
| 21,1..... | 6,2        | 6,35           |
| 13,2..... | 3,5        | 3,59           |
| 12,8..... | 3,3        | 3,38           |
| 17,2..... | 4,8        | 4,92           |
| 25,6..... | 7,8        | 8              |
| 33,3..... | 10,3       | 10,56          |

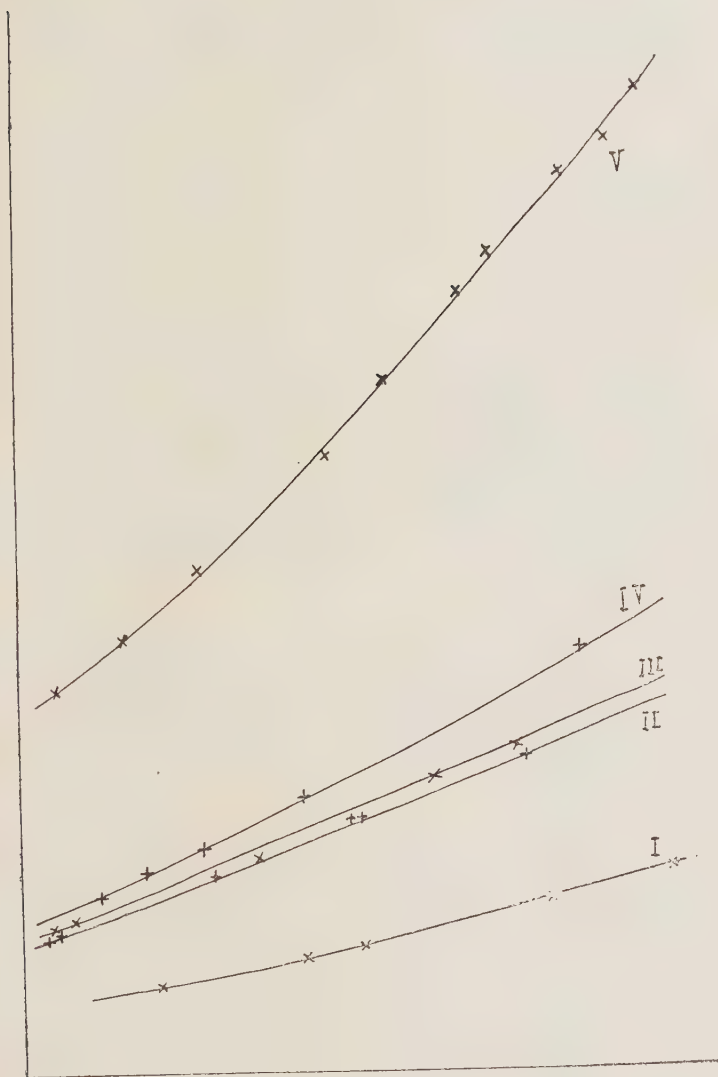
SULFATE FERREUX  $\text{SO}^4\text{Fe}$  (dans l'air).*Solution diamagnétique*,  $\rho = 1,007$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 34,9..... | 6,5        | 6,55           |
| 29,6..... | 5,2        | 5,24           |
| 26,4..... | 4,3        | 4,33           |
| 15,5..... | 2,1        | 2,11           |
| 19,6..... | 2,9        | 2,92           |
| 21,2..... | 3          | 3,02           |
| 34,1..... | 5,8        | 5,84           |

Ces mesures, représentées par les courbes ci-contre, peuvent être résumées dans le Tableau suivant :

| Sel dissous.                                                             | $10^7 \cdot \chi$ . | $10^5 \cdot \chi_m$ . |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Ferrocyanure $\text{Fe}^2(\text{CAz})^{12}\text{K}^8$ .....              | — 7,6               | — $2 \times 33,4$     |
| Ferrométaphosphate $\text{Fe}^2(\text{PO}^3)^{12}\text{Na}^8$ ...        | — 3,56              | + $2 \times 1130$     |
| Ferrooxalate $\text{Fe}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6\text{Na}^8$ .....      | — 3,14              | + $2 \times 1230$     |
| Ferropyrrophosphate $\text{Fe}^2(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Na}^8$ ... | — 2,94              | + $2 \times 1300$     |
| Sulfate $\text{SO}^4\text{Fe}$ .....                                     | — 2,81              | + 1290                |

Aux erreurs d'expérience près, les deux derniers chiffres sont identiques, et l'ordre d'inscription des sels dans ce Tableau correspond bien au sens des susceptibilités magnétiques croissantes.

Fig. 9. — Courbes  $\rho\delta = f(1)$ .

I, Sulfate ferreux ; II, Ferropyrrophosphate ; III, Ferrooxalate ;  
 IV, Ferrométaphosphate ; V, Ferrocyanure étendu, et eau.

Comparons alors les propriétés chimiques et les propriétés magnétiques des sels ferreux complexes ou non.

On peut représenter les réactions de ces sels par le Tableau :

|                       | AzH <sup>4</sup> HS. | AzH <sup>3</sup> . | Fe <sup>2</sup> (CAz) <sup>12</sup> K <sup>6</sup> . |
|-----------------------|----------------------|--------------------|------------------------------------------------------|
| Ferrocyanures.....    | rien                 | rien               | rien                                                 |
| Ferrométaphosphates . | précipité            | color. verte       | color. bleue                                         |
| Ferrooxalates.....    | »                    | précipité          | rien, au début                                       |
| Ferropyrophosphates.. | »                    | color. verte       | rien                                                 |
| Sels ferreux.....     | »                    | précipité          | précipité                                            |

On constate donc, ici encore, une variation parallèle des caractères magnétiques et chimiques de la solution.

Bien plus, la propriété essentielle du fer à l'état ferreux est son oxydabilité ; si l'on se rapporte aux expériences du Chapitre précédent, on trouve que *les sels complexes ferreux sont d'autant plus oxydables en solution que le magnétisme du fer qu'ils contiennent est plus apparent.*

#### Généralisation.

Ces résultats inespérés m'ont amené à étendre ces recherches à un grand nombre de solutions complexes.

Voici les principaux résultats obtenus, avec les métaux ferromagnétiques :

3<sup>e</sup> série (température : 23° ; pression : 75<sup>cm</sup>, 8).

J'ai obtenu les valeurs suivantes des dénivellations :

#### Eau distillée.

| I.        | δ.   |
|-----------|------|
| 30,2..... | 24,2 |
| 26,7..... | 21,3 |
| 23,5..... | 18,1 |
| 17,4..... | 12,1 |
| 14,3..... | 9,1  |
| 20,9..... | 15,1 |

*Eau distillée (suite).*

| I.        | δ.   |
|-----------|------|
| 23 .....  | 17,2 |
| 25,7..... | 19,8 |
| 29 .....  | 23,3 |
| 34 .....  | 26,8 |
| 22,7..... | 17,3 |
| 18,7..... | 13,2 |
| 17,1..... | 11,7 |

*Sels de cobalt.* — Cet étalonnage m'a permis d'étudier d'abord les *sels de cobalt*, en solutions contenant toutes au litre 5<sup>g</sup>,9 de cobalt.

Le chlorure de cobalt  $\text{CoCl}^2$  et le chlorure de cobalt ammoniacal  $\text{CoCl}^2, 6 \text{AzH}^3$  m'ont donné les mêmes chiffres. Avec ce dernier, qui fournit, à la concentration indiquée, une solution paramagnétique, on a :

| I.        | δ.   | ρδ.  |
|-----------|------|------|
| 36,5..... | 10,7 | 10,8 |
| 35,5..... | 10,4 | 10,5 |
| 26,8..... | 7,9  | 7,97 |
| 23,8..... | 6,9  | 6,96 |
| 17,8..... | 4,8  | 4,84 |
| 34,2..... | 10,1 | 10,2 |
| 18,8..... | 4,9  | 4,94 |

SOLUTION DE PYROPHOSPHATE (dans le pyrophosphate de soude).

*Solution paramagnétique, ρ = 1,04.*

| I.        | δ.  | ρδ.  |
|-----------|-----|------|
| 33,5..... | 9,2 | 9,56 |
| 32,5..... | 9   | 9,36 |
| 24.....   | 6,4 | 6,66 |
| 19.....   | 4,6 | 4,8  |

CHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE (à 11<sup>g</sup> de Co au litre).*Solution diamagnétique*,  $\rho = 1,025$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho \delta$ . |
|-----------|------------|-----------------|
| 30,6..... | 24,7       | 25,3            |
| 22 .....  | 16,6       | 16,4            |
| 19 .....  | 13,5       | 13,8            |
| 35,7..... | 27,0       | 27,7            |
| 35 .....  | 26,5       | 27,1            |
| 26,5..... | 20         | 20,5            |
| 19,8..... | 13,8       | 14,1            |
| 16,4..... | 10,7       | 11,0            |
| 15 .....  | 9,4        | 9,64            |

Ces résultats sont résumés dans le Tableau suivant :

| Seis.                                                          | $10^3 \chi$ . | $10^5 \chi_m$ . |
|----------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| Chlorure $\text{Co Cl}^2$ .....                                | +3,12         | +1056           |
| Chlorure ammoniacal $\text{Co Cl}^2$ , 6AzA <sup>3</sup> ..... | +3,12         | +1059           |
| Pyrophosphate double.....                                      | +3,03         | +1026           |
| Chlorure lutéocobaltique .....                                 | -7,5          | <0              |

Ceci cadre bien avec les propriétés chimiques suivantes :

1° La solution de pyrophosphate de cobalt dans le pyrophosphate de sodium précipite au bout d'un certain temps par la plupart des réactifs du cobalt, qui y est peu masqué.

2° *Au contraire du chlorure cobalteux ammoniacal, paramagnétique et non complexe, le chlorure lutéocobaltique complexe est diamagnétique.*

*Sels de manganèse.* — Les sels de manganèse étudiés contenaient tous 1<sup>gr</sup>,5 de manganèse au litre.

SULFATE DE MANGANÈSE  $\text{SO}^4 \text{Mn}$ .*Solution diamagnétique*,  $\rho = 1,001$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho \delta$ . |
|-----------|------------|-----------------|
| 35 .....  | 12,9       | 12,91           |
| 29,1..... | 10,8       | 10,81           |
| 28,6..... | 10,7       | 10,72           |
| 21 .....  | 7,3        | 7,3             |

## SOLUTION DE PYROPHOSPHATE (dans le pyrophosphate sodique).

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,02$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 34 .....  | 13,0       | 13,26          |
| 25 .....  | 10,0       | 10,2           |
| 19,7..... | 7,6        | 7,75           |

SOLUTION DE PERMANGANATE  $\text{MnO}^4\text{K}$  (53<sup>g</sup> de sel au litre).

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35 .....  | 27,7       | 27,9           |
| 26,2..... | 20,6       | 20,75          |
| 21 .....  | 15,2       | 15,3           |
| 17,5..... | 11,9       | 11,98          |
| 13,2..... | 7,9        | 7,95           |
| 22,8..... | 16,6       | 16,7           |

D'où les résultats suivants :

| Sels.                                   | $10^3 \chi$ . | $10^3 \chi_m$ . |
|-----------------------------------------|---------------|-----------------|
| Sulfate de $\text{SO}^4\text{Mn}$ ..... | -3,38         | +1500           |
| Pyrophosphate.....                      | -3,95         | +1238           |
| Permanganate.....                       | -7,15         | + 25,5          |

Quand on passe du sulfate au pyrophosphate, on remarque une variation relative de la susceptibilité assez considérable, au contraire de ce qui se passe pour le cobalt. D'ailleurs, la solution ne précipite plus par les carbonates et ferrocyanures; le manganèse y est masqué.

Pour le permanganate, où les réactions de l'ion  $\text{Mn}$  ont totalement disparu, on constate un affaiblissement considérable des propriétés magnétiques du manganèse, d'autant plus remarquable que l'ion fortement paramagnétique  $\text{Mn}$  a été remplacé par l'ion complexe  $\text{MnO}^4$  formé de deux éléments magnétiques.

*Sels de chrome.* — Les solutions de sels de chrome étudiées dans cette série contenaient 5<sup>gr</sup>,2 de chrome au

litre; il en était de même de l'acide chromique qu'on leur a comparé.

ALUN VIOLET DE CHROME ( $\text{So}^4$ ) $^3$ Cr $^2$ ,  $\text{So}^4$ K $^2$ .

*Solution diamagnétique*,  $\rho = 1,015$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35,7..... | 5,0        | 5,07           |
| 30.....   | 4,0        | 4,06           |
| 29,5..... | 4,2        | 4,26           |
| 21,2..... | 2,7        | 2,74           |
| 16,5..... | 2,0        | 2,03           |
| 23,5..... | 3,2        | 3,25           |
| 34,8..... | 5,0        | 5,07           |

ALUN VERT COMPLEXE (le précédent après chauffage).

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35,5..... | 5,2        | 5,28           |
| 34,7..... | 5,1        | 5,17           |
| 29,4..... | 4,7        | 4,77           |
| 21.....   | 3,0        | 3,04           |
| 28,5..... | 4,5        | 4,57           |
| 19.....   | 2,6        | 2,64           |

ACIDE CHROMIQUE.

*Solution diamagnétique*,  $\rho = 1,007$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 34.....   | 26,5       | 26,7           |
| 29.....   | 22,5       | 22,65          |
| 23,5..... | 17,9       | 18,02          |
| 19.....   | 13         | 13,09          |
| 14,4..... | 9,0        | 9,06           |
| 15,1..... | 10,0       | 10,07          |
| 21.....   | 15,2       | 15,3           |
| 21,2..... | 15,6       | 15,71          |
| 26,7..... | 21,0       | 21,15          |
| 35,7..... | 27,5       | 27,7           |

Résultats qui sont groupés dans le Tableau suivant :

| Sels.                                                                    | $10^1 \chi$ . | $10^5 \chi_m$ .      |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------|
| Alun violet $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2$ , $\text{SO}^4\text{K}^2$ ..... | -1,10         | +2×629               |
| Alun vert.....                                                           | -1,24         | +2×616               |
| Acide chromique, $\text{CrO}^3$ .....                                    | -7,42         | — 0,5 <sup>(1)</sup> |

L'acide chromique est donc presque neutre en solution ; les propriétés du chrome y ont entièrement disparu, tant au point de vue analytique qu'au point de vue magnétique.

*Sels de cuivre.* — Les sels de cuivre ont été étudiés à 25°, sous forme de solutions contenant 9<sup>g</sup>,91 de cuivre au litre, sauf celle de sulfate, qui en contenait 10<sup>g</sup>,9. Voici les chiffres obtenus :

SULFATE DE CUIVRE  $\text{SO}^4\text{Cu}$ .

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,015$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho \delta$ . |
|-----------|------------|-----------------|
| 35,2..... | 16,8       | 17,05           |
| 35,2..... | 17,1       | 17,36           |
| 27 .....  | 13,3       | 13,5            |
| 24 .....  | 11,4       | 11,57           |
| 19,6..... | 9,0        | 10,14           |

SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL (contenant  $\text{SO}^4\text{Cu}$ , 4AzH<sup>3</sup>).

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho \delta$ . |
|-----------|------------|-----------------|
| 35 .....  | 24,0       | 24              |
| 29,6..... | 20,8       | 20,8            |
| 23,7..... | 15,8       | 15,8            |
| 21,2..... | 13,7       | 13,7            |
| 17,7..... | 10,8       | 10,8            |
| 14,2..... | 8,0        | 8,0             |
| 19,2..... | 12,0       | 12,0            |
| 23,2..... | 15,5       | 15,5            |

(<sup>1</sup>) Résultat obtenu avec une solution plus concentrée (au  $\frac{1}{2}$  ;  $\chi = -6,28 \cdot 10^{-1}$ ).

SULFATE DE CUIVRE GLYCÉRINÉ ( $\frac{1}{50}$  de glycérine).*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,02$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 36,5..... | 24,8       | 25,3           |
| 24,3..... | 16,0       | 16,3           |
| 18 .....  | 10,5       | 10,7           |
| 14,6..... | 7,8        | 7,95           |
| 21,6..... | 13,2       | 13,45          |
| 26,4..... | 17,4       | 17,75          |

## LIQUEUR DE FEHLING (formule de Pasteur).

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,25$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 34 .....  | 21,6       | 27,0           |
| 34 .....  | 21,4       | 26,8           |
| 26,5..... | 16         | 20,0           |
| 23,5..... | 14,1       | 17,6           |
| 18 .....  | 7,7        | 9,6            |
| 15,5..... | 6,5        | 8,1            |
| 26,5..... | 13         | 16,2           |

| Sels.                                 | $10^1 \chi$ . | $10^5 \chi_m$ . |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|
| Sulfate, $\text{SO}_4\text{Cu}$ ..... | -4,66         | +157            |
| Liquueur de Fehling .....             | -5,80         | + 62,6          |
| Sulfate glycérimé.....                | -6,39         | + 50,4          |
| Sulfate ammoniacal.....               | -6,52         | + 50,4          |

Le cuivre offre un exemple d'un genre nouveau. Ce corps, diamagnétique à l'état métallique, acquiert en combinaison un paramagnétisme très marqué. Des chiffres qui précèdent, on conclut que cette propriété magnétique acquise s'atténue dans les ions complexes qu'il peut donner.

*Sels de mercure.* — Il s'agissait maintenant de savoir si les métaux diamagnétiques, donnant des sels diamagnétiques, obéissaient aux mêmes lois et si, par consé-

quent, en entrant dans une combinaison complexe où leurs propriétés chimiques étaient masquées, ils ne perdaient pas aussi leur diamagnétisme, au point même de devenir paramagnétiques.

Les recherches ont réussi dans ce sens avec les sels de mercure, en particulier, que j'ai étudiés en solutions contenant 19<sup>g</sup> de mercure au litre, à 23°, et sous une pression de 76<sup>cm</sup>, 1.

Avec le chlorure mercurique et le cyanure mercurique, j'ai obtenu les mêmes chiffres. Avec le premier sel, en particulier, on trouve les résultats suivants :

CHLORURE MERCURIQUE  $\text{HgCl}_2$ .

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,018$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35 .....  | 28,6       | 29,12          |
| 34,2..... | 28,0       | 28,5           |
| 29,6..... | 24,9       | 25,35          |
| 23,6..... | 18,8       | 19,15          |
| 21,3..... | 16,8       | 17,1           |
| 16 .....  | 11,1       | 11,3           |
| 18,4..... | 13,6       | 13,85          |
| 22,8..... | 18,0       | 18,33          |
| 28,8..... | 24,2       | 24,65          |
| 20,5..... | 15,5       | 15,78          |

CHLORURE DOUBLE DE MERCURE ET DE POTASSIUM  $\text{HgCl}_2, 2\text{KCl}$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 34,6..... | 28,8       | 29,37          |
| 27 .....  | 22,6       | 23,05          |
| 24 .....  | 19,8       | 20,2           |
| 14,1..... | 10,1       | 10,3           |
| 18 .....  | 13,1       | 13,36          |
| 19,5..... | 14,1       | 14,4           |
| 23,5..... | 9,7        | 9,9            |
| 34,4..... | 19,6       | 20,0           |

Iodomercurate de potassium  $\text{HgI}^{\text{I}}\text{K}^{\text{I}}$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,05$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35,4..... | 22,1       | 23,2           |
| 26,6..... | 16,3       | 17,1           |
| 23,5..... | 13,8       | 14,5           |
| 17,7..... | 9,0        | 9,45           |
| 14,4..... | 6,7        | 7,03           |
| 34,5..... | 21,6       | 22,7           |
| 23,2..... | 13,2       | 13,86          |
| 19 .....  | 9,6        | 10,2           |

On a donc, en résumé :

| Sels.                                   | $10^3 \chi$ . | $10^5 \chi_m$ . |
|-----------------------------------------|---------------|-----------------|
| Chlorure, cyanure, chloromercurate..... | -7,81         | - 53,7          |
| Iodomercurate .....                     | -5,95         | +108,4          |

*Ainsi donc, tandis que le mercure garde à la fois ses propriétés chimiques et magnétiques dans le chloromercurate, ou mieux le chlorure double de mercure et potassium, il voit, dans l'iodomercurate où il est masqué, son diamagnétisme s'atténuer au point de se transformer en paramagnétisme.*

4<sup>e</sup> série (température : 25° ; pression : 75,7).

Dans cette série de mesures, j'ai étudié le magnésium qui donne des dérivés organiques bien connus, dans lesquels les propriétés chimiques du métal sont exaltées. J'ai vérifié qu'il en était de même des propriétés diamagnétiques qu'il possède dans ses sels.

L'étalonnage à l'eau distillée a donné des dénivellations.

*Eau distillée.*

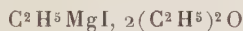
| I.        | δ.   |
|-----------|------|
| 34 .....  | 23,7 |
| 33,8..... | 23,8 |
| 33,5..... | 23,8 |
| 28,2..... | 21,0 |
| 25,1..... | 13,7 |
| 22,5..... | 11,4 |
| 20,5..... | 9,8  |
| 20,3..... | 9,7  |

Les propriétés du magnésium ont été déduites de l'étude d'une solution de sulfate contenant 40<sup>g</sup> de magnésium au litre, cette solution, diamagnétique de densité  $\rho = 1,16$ , a fourni les chiffres suivants :

SULFATE DE MAGNÉSIUM  $\text{So}^{\frac{1}{2}}\text{Mg}$ .

| I.        | δ.   | $\rho\delta$ . |
|-----------|------|----------------|
| 33,4..... | 21,8 | 25,3           |
| 32,5..... | 21,3 | 24,7           |
| 28,2..... | 19,0 | 22,04          |
| 25,1..... | 16,6 | 19,25          |
| 25.....   | 16,8 | 19,40          |
| 18,5..... | 11,0 | 12,76          |
| 22,5..... | 14,6 | 16,95          |
| 27,9..... | 18,5 | 21,45          |

Le dérivé organomagnésien étudié était l'éthyl iodure de magnésium existant à l'état d'éthérate



(Tschélintsef) en dissolution dans un mélange d'éther anhydre et d'iodure d'éthyle n'ayant pas réagi.

Cette solution était étudiée dans l'appareil clos déjà décrit, desséché avec le plus grand soin. Le liquide était surmonté d'une atmosphère de gaz d'éclairage et de vapeur d'éther, dont j'ai pris la susceptibilité magnétique égale à zéro, valeur suffisamment approchée dans des mesures de ce genre. Les dénivellations suivantes ont été observées.

SOLUTION D'ÉTHYLIODURE  $C^2H^5MgI$ ,  $2(C^2H^5)^2O$ .*Solution diamagnétique*,  $\rho = 1,35$ .

| L.        | δ.   | ρδ.   |
|-----------|------|-------|
| 33,5..... | 13,3 | 17,90 |
| 33 .....  | 13,0 | 17,55 |
| 28,5..... | 11,3 | 15,25 |
| 28,2..... | 11,0 | 14,85 |
| 28 .....  | 11,0 | 14,85 |
| 33,2..... | 13,0 | 17,55 |
| 25,2..... | 10,0 | 13,5  |
| 33,1..... | 13,0 | 17,55 |
| 25 .....  | 9,7  | 13,2  |
| 28 .....  | 10,8 | 14,6  |
| 33,8..... | 13,5 | 18,22 |
| 23 .....  | 8,8  | 11,93 |

Le solvant de l'éthérate précédent était un mélange à volumes égaux d'éther anhydre et d'iodeure d'éthyle. Sa densité était égale à 1,28, il était diamagnétique, et, quand on l'étudiait dans le gaz d'éclairage, donnait les dénivellations réunies dans le Tableau suivant :

| L.        | δ.   | ρδ.   |
|-----------|------|-------|
| 32,5..... | 15,2 | 19,4  |
| 32,5..... | 15,3 | 19,9  |
| 28 .....  | 13,3 | 17,02 |
| 25,1..... | 11,8 | 15,1  |
| 20 .....  | 8,8  | 11,3  |
| 22,1..... | 10,3 | 13,2  |
| 27,8..... | 13,3 | 17,02 |

Une cause perturbatrice de ces mesures consiste dans les impuretés ferrugineuses du magnésium qui sert à préparer le dérivé organomagnésien. J'ai constaté que ce dernier ne contient que des traces très faibles de fer quand on l'a préparé à basse température ; mais, à cause des propriétés très fortement magnétiques des dérivés du fer, il m'a fallu tenir compte de ces impuretés. Dans ce but, le

dérivé organomagnésien a été décomposé par l'eau, l'alcool résultant a été chassé par évaporation, et le résidu décomposé par l'acide sulfurique. Il est resté, finalement; un sulfate de magnésium légèrement ferrugineux qui, à la concentration de 40<sup>g</sup> de métal au litre, a donné les chiffres :

| I.        | δ.   | ρδ.   |
|-----------|------|-------|
| 34 .....  | 25,3 | 30,35 |
| 30 .....  | 22,9 | 26,57 |
| 27 .....  | 21,0 | 24,36 |
| 28,5..... | 21,5 | 24,95 |
| 33,7..... | 25,0 | 29,0  |

En supposant, en première approximation, que le rôle perturbateur des traces de fer est sensiblement le même dans le dérivé organomagnésien que dans le sulfate de magnésium impur qui en dérive, on arrive par le calcul aux résultats suivants :

| Sels.                                 | 10 <sup>3</sup> χ. | 10 <sup>5</sup> χ <sub>m</sub> . |
|---------------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| Sulfate SO <sup>4</sup> Mg.....       | -7,85              | -11,8                            |
| Sulfate impur.....                    | -7,80              | »                                |
| Iodure d'éthyle et éther anhydre..... | -6,27              | »                                |
| Éthérate d'éthyl iodure de magnésium. | -5,85              | -15,2                            |

Ces chiffres s'accordent bien avec les prévisions du début. Quand les propriétés chimiques du magnésium sont exaltées, il en est de même du diamagnétisme qu'il possède en combinaison.

*Étude des radicaux oxygénés positifs et négatifs.*

Jusqu'à présent, à part le cas des cobaltamines, j'ai toujours étudié des sels dans lesquels la complexité provenait principalement du passage du métal du cation à l'anion.

Il existe des métaux qui, comme le vanadium, l'uranium, donnent des radicaux complexes oxygénés, pouvant jouer le rôle de cation. Il était intéressant de s'y arrêter et de comparer ces cations aux anions oxygénés que peuvent donner aussi ces métaux.

J'avais d'ailleurs la crainte de voir l'oxygène, élément très nettement magnétique, augmenter dans les radicaux positifs le magnétisme du métal, au contraire de ce qui se passait jusqu'ici pour les ions oxygénés négatifs.

Les chiffres qui suivent montrent qu'il n'en est rien, et que ces groupements particuliers rentrent dans la loi générale qui se dégage peu à peu de tout ce qui précède.

5<sup>e</sup> série (température : 22°; pression, 76<sup>cm</sup>, 4).

L'appareil, à l'étalonnage, a donné les dénivellations :

| I.        | δ.   |
|-----------|------|
| 15 .....  | 9,0  |
| 18,4..... | 12,5 |
| 20,2..... | 14   |
| 24,8..... | 18,5 |
| 34 .....  | 25,9 |
| 25,6..... | 19,2 |
| 18 .....  | 11,6 |

*Sels d'uranium.* — J'ai comparé dans cette série de mesures les sulfates d'uranium et d'uranyle, en solutions acides contenant 21<sup>g</sup>,9 d'uranium au litre.

La solution de sulfate uraneux était faite dans un acide sulfurique à 10,6 pour 100 d'acide normal et de susceptibilité  $\chi = -7,58.10^{-7}$ . Elle a donné les résultats suivants :

SULFATE URANEUX (SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup> U ACIDE.

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,105$ .*

| I.        | δ.   | $\rho\delta$ . |
|-----------|------|----------------|
| 23,6..... | 9,5  | 10,5           |
| 26,6..... | 11,1 | 12,26          |
| 30 .....  | 12,8 | 14,14          |
| 35,8..... | 14,8 | 17,02          |
| 29 .....  | 12,3 | 14,15          |
| 23,4..... | 9,4  | 10,4           |
| 20 .....  | 7,6  | 8,4            |

La solution précédente a été oxydée par l'addition de quelques centimètres cubes d'eau oxygénée, concentrée et extrêmement pure (perhydrol de Merck vérifié). L'uranium s'est transformé en ion complexe : l'uranyle  $\text{UO}^2$ .

Après retour au titre initial en uranium, le liquide est constitué par une solution de sulfate d'uranyle dans un acide sulfurique à 11,6 pour 100 et de susceptibilité magnétique  $\chi = -7,59 \cdot 10^{-7}$ . Cette solution est fortement diamagnétique, comme le montrent les chiffres suivants :

SULFATE D'URANYLE ( $\text{SO}^4$ ) ( $\text{UO}^2$ ) ACIDE.

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,105$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35,5..... | 24,1       | 26,65          |
| 29,7..... | 21         | 23,2           |
| 27.....   | 18,8       | 20,77          |
| 22,7..... | 15         | 16,57          |
| 22,6..... | 15         | 16,57          |
| 26,7..... | 18,6       | 20,55          |
| 30,7..... | 21,4       | 23,65          |
| 19,2..... | 12,3       | 13,6           |

On obtient donc les valeurs suivantes pour les susceptibilités :

| Sels.                                                 | $10^7 \chi$ . | $10^5 \chi_m$ . |
|-------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| Sulfate uraneux ( $\text{SO}^4$ ) <sup>2</sup> U..... | -4,47         | +3,24           |
| Sulfate d'uranyle $\text{SO}^4(\text{UO}^2)$ ....     | -7,82         | -5,62           |

Ainsi donc la combinaison de l'uranium avec un élément fort magnétique comme l'oxygène, loin d'augmenter les propriétés magnétiques de ce métal, les détruit complètement, parce que cet élément masque en même temps ses propriétés chimiques.

Nous allons retrouver ces résultats dans l'étude du vanadium.

*Sels de vanadium.* — Dans cette 6<sup>e</sup> série de mesures, j'ai d'abord étalonné mon appareil par la suite de mesures suivantes :

*Eau distillée* (température : 23°; pression : 76,3).

| I.        | δ.   |
|-----------|------|
| 35,4..... | 23,5 |
| 28 .....  | 18,8 |
| 21,2..... | 14   |
| 18,6..... | 11,8 |
| 16,4..... | 10,0 |
| 19 .....  | 12,0 |
| 23 .....  | 15,5 |
| 23,8..... | 15,9 |
| 28,3..... | 19,2 |
| 33,5..... | 22,3 |
| 35 .....  | 23   |
| 29,4..... | 19,8 |
| 29,4..... | 20,0 |
| 23,6..... | 15,5 |
| 22,6..... | 15,1 |
| 19,5..... | 12,5 |
| 19 .....  | 12,2 |

J'ai d'abord étudié les sels de vanadium et les métavanadates, contenant en solution 10<sup>g</sup>,2 de vanadium au litre. Voici les dénivellations observées :

CHLORURE DE VANADIUM VCl<sup>2</sup>.

*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,01$ .*

| I.        | δ.   | $\rho\delta$ . |
|-----------|------|----------------|
| 29,7..... | 12,8 | 12,9           |
| 26,3..... | 11,4 | 11,5           |
| 21,2..... | 8,9  | 9,0            |
| 19,7..... | 8,1  | 8,18           |
| 23,4..... | 9,9  | 10,0           |
| 25,1..... | 10,8 | 10,9           |
| 30,2..... | 13,1 | 13,2           |

TÉTRACHLORURE DE VANADIUM  $\text{VCl}_4$  (hydrolysé =  $\text{V}^2\text{O}^4$ ).*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,015$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 36,4..... | 18,9       | 19,18          |
| 30,4..... | 16,0       | 16,24          |
| 26,8..... | 14,4       | 14,62          |
| 23,4..... | 12,6       | 12,79          |
| 17,8..... | 8,7        | 8,83           |
| 21.....   | 11         | 11,15          |
| 26.....   | 14,2       | 14,41          |
| 29,1..... | 15,9       | 16,14          |
| 34.....   | 18         | 18,27          |

MÉTAVANADATE DE SODIUM  $\text{VO}^3\text{Na}$ .*Solution diamagnétique,  $\rho = 1,015$ .*

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 36.....   | 24,8       | 25,17          |
| 30.....   | 21,1       | 21,42          |
| 26,6..... | 19,1       | 19,4           |
| 23,9..... | 16,7       | 16,95          |
| 18.....   | 12         | 12,18          |
| 23,6..... | 16,3       | 16,55          |
| 29,9..... | 20,9       | 21,21          |

Le vanadium fournit un grand nombre de radicaux oxygénés; les uns, comme  $\text{VO}^3$ , jouent le rôle d'anion; les autres, comme  $\text{Va}^2\text{O}^2$  et  $\text{VaO}$ , sont considérés comme cations dans les sels de divanadyle ou de vanadyle.

Ces sels ont été préparés, toujours à raison de 10<sup>g</sup>,2 de vanadium par litre, en dissolvant l'anhydride vanadique  $\text{V}^2\text{O}^5$  dans l'acide sulfurique concentré, ce qui donne, d'après Berzélius, le sulfate de vanadyle  $(\text{SO}^4)^3(\text{VO}^2)$ .

La même solution, réduite par un peu de formol pur, ramené au titre initial, m'a fourni le sulfate de divanadyle bleu,  $(\text{SO}^4)^2(\text{V}^2\text{O}^2)$ , employé dans mes recherches.

Il est à remarquer que les solutions sulfuriques d'anhydride vanadique ont, pour une teneur constante au

vanadium, une couleur variable avec la concentration de l'acide. Rouges quand l'acide est concentré, elles deviennent jaunes, puis presque incolores, au fur et à mesure qu'on dilue l'acide.

J'ai étudié ces diverses solutions, ce qui a exigé la détermination préalable de la susceptibilité du solvant acide. En particulier, j'ai employé deux acides sulfuriques dilués; l'un d'eux a 17,5 pour 100 d'acide normal et une susceptibilité  $\chi = -7,65 \cdot 10^{-7}$ ; l'autre a 60 pour 100 d'acide et une susceptibilité  $\chi = -7,90 \cdot 10^{-7}$ .

Ceci, soit dit en passant, fixe à la valeur  $-8,34 \cdot 10^{-7}$  la susceptibilité de l'acide sulfurique normal, que j'ai d'ailleurs vérifiée directement.

Je transcris ici les résultats des mesures :

SOLUTION D'ANHYDRIDE VANADIQUE ROUGE  
dans un acide à 60 pour 100,  $\rho = 1,51$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 36,3..... | 19,0       | 28,7           |
| 26,8..... | 14,5       | 21,9           |
| 27,3..... | 14,8       | 22,35          |
| 21,5..... | 10,9       | 16,46          |
| 18.....   | 9,4        | 14,2           |
| 23,6..... | 12,3       | 18,57          |
| 29,3..... | 16,0       | 24,16          |
| 36,2..... | 19,0       | 28,7           |

SOLUTION D'ANHYDRIDE VANADIQUE JAUNE CLAIR  
dans un acide à 17,5 pour 100,  $\rho = 1,13$ .

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 36.....   | 22,2       | 25,06          |
| 30.....   | 19,3       | 21,8           |
| 26,6..... | 17,2       | 19,43          |
| 19,8..... | 12,2       | 14,08          |
| 15,4..... | 9,2        | 10,15          |
| 21,3..... | 13,4       | 15,15          |
| 29,5..... | 19,4       | 20,92          |
| 34.....   | 21,7       | 24,5           |

SULFATE DE DIVANADYLE  $(\text{SO}_4)_2(\text{V}^2\text{O}_2)$  ACIDE.*Solution diamagnétique.  $\rho = 1,51$ .*

| L.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35,1..... | 12,8       | 19,33          |
| 34,5..... | 12,6       | 19,02          |
| 29,4..... | 11,0       | 16,61          |
| 17,5..... | 6,0        | 9,06           |
| 25,9..... | 9,8        | 14,8           |
| 29,1..... | 11,0       | 16,61          |

On a donc, en résumé, les résultats suivants :

| Sels.                                                         | $10^3 \chi$ . | $10^3 \chi_m$ .  |
|---------------------------------------------------------------|---------------|------------------|
| Chlorure $\text{VaCl}_2$ .....                                | -4,62         | + 139            |
| Sulfate de divanadyle $(\text{SO}_4)_2\text{V}^2\text{O}_2$ . | -6,21         | +2 $\times$ 115  |
| Tétrachlorure hydrolysé (= $\text{V}^2\text{O}_4$ ).          | -6,01         | +2 $\times$ 66,2 |
| Métavanadate $\text{VO}_3\text{Na}$ .....                     | -7,91         | - 30,2           |
| Solution acidulée de $\text{V}^2\text{O}_5$ .....             | -8,07         | -2 $\times$ 31,5 |
| Solution acide de $\text{V}^2\text{O}_5$ .....                | -8,93         | -2 $\times$ 85,7 |

Ainsi donc, *l'entrée dans un ion d'un constituant aussi nettement magnétique que l'oxygène a pour résultat inattendu de masquer toujours les propriétés magnétiques du métal qui lui est associé, que le radical oxygéné considéré soit un anion ou un cation; la disparition des propriétés magnétiques est même, comme le montre le Tableau, d'autant plus marquée que la proportion d'oxygène est plus forte dans le radical considéré.*

Il y a lieu de remarquer en plus que dans les solutions sulfuriques d'anhydride vanadique, l'apparition de la couleur rouge coïncide avec un accroissement progressif du diamagnétisme acquis par le vanadinm lors de son entrée dans le composé  $\text{V}^2\text{O}_5$ . Il y a donc lieu de supposer qu'il se forme dans ces solutions des combinaisons sulfovanadiques rouges, encore plus complexes que l'acide vanadique. Ces composés seraient dissociés par l'eau

avec retour vers l'acide vanadique incolore et vers le diamagnétisme plus faible du composé plus simple  $V^2O^5$ .

Il faudrait peut-être compter parmi ces complexes le sulfate de vanadyle de Berzélius



le composé



de Ditte, et enfin le sel de Gerland



### *Compléments.*

Je me suis encore occupé d'un certain nombre de sels : chlorure d'or et aurates, chlorure de platine, platinates, plathyposulfites, platinocyanures, etc.

De même, j'ai étudié les dérivés des métaux à oxydes indifférents : sels d'aluminium et aluminates, sels de plomb et plombites, sels de zinc et zincates, sels d'étain et stannites.

*Je n'ai jamais rencontré de contradiction avec l'ensemble des faits précédents.*

Tout au plus dois-je signaler que, dans le cas des métaux à oxydes indifférents, les propriétés magnétiques du métal varient peu quand il passe du cation à l'anion, en particulier pour les plombites, ce qui ne peut qu'augmenter les doutes soulevés par Hantsch <sup>(1)</sup> relativement à leur existence.

### *Étude de quelques colloïdes.*

Les propriétés chimiques normales des métaux étant masquées dans les colloïdes qui en dérivent, il semblait à prévoir que leur magnétisme y serait également masqué.

C'est ce que l'expérience a vérifié.

Je me suis borné à quelques colloïdes minéraux bien

---

<sup>(1)</sup> HANTSCH, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXX, p. 330.

définis, tels que l'hydrate ferrique, l'acétate ferrique, le ferrocyanure de cuivre. Voici les résultats obtenus, à 17°, sous une pression de 75<sup>cm</sup>,9 :

*Eau distillée.*

| I.           | δ.   |
|--------------|------|
| 13,5.....    | 5,8  |
| 18,5.. ..... | 11,0 |
| 25,2.....    | 16,9 |
| 27,4.....    | 18,4 |
| 23 .....     | 15,1 |
| 17,7.....    | 10,7 |
| 22 .....     | 14,0 |

## HYDRATE FERRIQUE COLLOÏDAL.

La solution, diamagnétique, d'une densité  $\rho = 1,003$ , contient 4<sup>g</sup>,93 de fer au litre avec des traces de chlore, donnant au colloïde dissous la formule globale.

On a obtenu :  $\text{Fe}(\text{OH})^{2,959}\text{Cl}^{0,045}$ .

| I.        | δ.  | ρδ.   |
|-----------|-----|-------|
| 38,3..... | 1,5 | 1,505 |
| 35,5..... | 1,5 | 1,505 |
| 30 .....  | 1,3 | 1,304 |
| 27 .....  | 1,0 | 1,003 |

## FERROCYANURE DE CUIVRE COLLOÏDAL.

La solution diamagnétique, d'une densité  $\rho = 1,005$ , contient 2<sup>g</sup>,36 de cuivre au litre, le colloïde dissous ayant pour formule



Elle fournit les chiffres :

| I.        | δ.   | ρδ.   |
|-----------|------|-------|
| 19,5..... | 9,5  | 9,55  |
| 20 .....  | 10,0 | 10,05 |
| 27,5..... | 14,2 | 14,27 |
| 28,3..... | 14,5 | 14,57 |
| 21,4..... | 10,7 | 10,75 |
| 15,6..... | 6,6  | 6,603 |

ACÉTATE FERRIQUE  $(\text{CH}_3\text{CO}^2)^3\text{Fe}$ .

La solution, diamagnétique, d'une densité  $\rho = 1,005$ , contient 28,85 de fer au litre.

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 35,8..... | 16,2       | 16,28          |
| 35,2..... | 15,8       | 15,88          |
| 29,6..... | 13,7       | 13,77          |
| 28,1..... | 13,1       | 13,16          |
| 24,6..... | 11,2       | 11,25          |
| 21,1..... | 10,3       | 10,35          |
| 16,4..... | 7,1        | 7,14           |
| 18,2..... | 6,9        | 6,93           |
| 20.....   | 8,0        | 8,04           |
| 27,2..... | 12,4       | 12,45          |

*Le même sel* porté à 100° pendant 10 minutes, devenu fortement foncé, reste magnétiquement identique au précédent.

| I.        | $\delta$ . | $\rho\delta$ . |
|-----------|------------|----------------|
| 27.....   | 12,3       | 12,36          |
| 21,8..... | 9,0        | 9,05           |
| 24,5..... | 10,8       | 10,85          |
| 24,3..... | 10,6       | 10,65          |
| 21,5..... | 8,8        | 8,84           |
| 20.....   | 7,8        | 7,84           |
| 24,1..... | 10,5       | 10,55          |
| 25,5..... | 11,5       | 11,55          |
| 36,1..... | 16,3       | 16,38          |
| 36,4..... | 16,2       | 16,28          |

On peut exprimer ces résultats et les comparer aux sels normaux par le Tableau ci-dessous :

| Sels et colloïdes.                     | $10^3 \chi$ . | $10^3 \chi_m$ . |
|----------------------------------------|---------------|-----------------|
| Hydrate ferrique.....                  | -0,19         | + 825           |
| Chlorure ferrique équivalent.....      | +4,48         | +1360           |
| Ferrocyanure de cuivre.....            | -5,85         | »               |
| Sulfate de fer et cuivre équivalents.. | -4,9          | »               |
| Acétate ferrique.....                  | -5,27         | + 422           |

Les colloïdes semblent donc rentrer dans la loi générale. On voit de plus que l'acétate ferrique semble complètement hydrolysé et que le chauffage ne modifie pas l'hydrolyse, mais seulement le grain de l'hydrate ferrique colloïdal dissous.

### CONCLUSION.

Dans tous les sels étudiés jusqu'ici, et qui correspondent à plus de 120 types d'anions ou de cations différents, j'ai mis en évidence une propriété commune. En donnant à l'expression *propriétés magnétiques d'un métal en combinaison* le sens défini au début de ce Chapitre, on peut grouper tous les faits précédents dans un exposé unique :

*Toutes les fois qu'en solution l'ion métal d'un sel passe avec sa valence dans un ion complexe ou un colloïde, le métal perd, dans le nouveau composé, une partie ou la totalité des propriétés magnétiques qu'il possède dans ses sels normaux. Cette atténuation des propriétés magnétiques peut aller même jusqu'à une inversion.*

Il y a plus : *on peut suivre parallèlement, dans une série de sels complexes, l'atténuation des caractères analytiques et des propriétés magnétiques d'un métal*, et mettre ainsi en évidence que les propriétés chimiques et magnétiques semblent liées les unes aux autres, toute variation des premières entraînant le déplacement des autres dans le même sens.

Cette relation semble donc être plus que qualitative, et elle permettrait de donner une définition numérique de la complexité d'un sel. On pourrait, par exemple, prendre pour sa valeur la variation relative de la susceptibilité moléculaire à partir d'un sel normal, toutes les formules

étant prises de façon à contenir le même nombre d'atomes du métal.

Si, comme il y a tout lieu de le penser, la loi précédente est généralisable à l'ensemble des composés complexes, on voit tout l'intérêt qu'elle peut présenter dans la pratique du laboratoire pour la recherche des combinaisons complexes. Elle offre un caractère de simplicité comparable à celle de l'examen optique des solutions, qui fait découvrir l'existence d'un carbone asymétrique par la constatation du pouvoir rotatoire. D'ailleurs, dans bien des cas, un simple examen qualitatif peut suffire, surtout en solution diluée. Grâce, en effet, à l'influence négligeable alors des acides, bases, sels alcalins, corps organiques les plus couramment employés, on constate, à première vue, si l'addition d'un de ces réactifs à la solution d'un sel métallique a fait entrer le métal dans un ion complexe. On peut même de suite se faire une idée du degré de complexité du corps nouveau formé et, dans certains cas, mesurer magnétiquement la vitesse de la réaction.

Dans bien des cas, où les réactifs chimiques n'établissent pas de distinction suffisamment nette entre divers sels complexes, le champ magnétique jouera le rôle d'un réactif général plus délicat permettant un classement plus parfait.

J'ajouterai pour terminer que ces recherches ne semblent pas avoir seulement un intérêt théorique. Elles peuvent indiquer une des voies à suivre pour perfectionner de façon rationnelle les méthodes de séparation électromagnétique des minerais. En attendant, dans certains cas, elles justifient *a posteriori* le grillage préalable du minerai. Cette opération a, entre autres résultats, l'avantage de faire passer certains composés complexes naturels, par exemple les sulfures, à l'état de sels oxygénés normaux, accentuant ainsi, au profit du rendement, la différence entre les éléments magnétiques et diamagnétiques du minerai.

## RÉSUMÉ.

Dans ce travail, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. Les pyrophosphates et métaphosphates des métaux de la famille du fer se dissolvent dans la solution des sels alcalins correspondants, pour donner des sels complexes dont la composition rappelle ceux des cyanures complexes, où les groupements  $(CAz)'$  seraient remplacés par  $(P^2O_7)'^4$  ou  $(PO_3)'$ .

Les composés les plus stables sont les ferripyrophosphates et les ferropyrophosphates, que j'ai étudiés en détail.

II. La stabilité des ferripyrophosphates permet d'en préparer la plupart : sels de sodium, argent, cuivre, ..., aniline, etc. On peut même isoler l'acide complexe correspondant, à l'état amorphe et cristallisé.

III. Le pyrophosphate ferrique peut donner des dérivés complexes ammoniacaux; de même les ferripyrophosphates. Ces dérivés ammoniacaux, dont j'ai préparé la plupart des termes prévus par la théorie de Werner, sont comparables aux cobaltamines, mais beaucoup moins stables.

IV. Les ferropyrophosphates, moins stables que leurs homologues ferriques, ont pour propriété essentielle un pouvoir réducteur considérable, qui les rapproche des solutions alcalines de sels stanneux. Ils réduisent les sels de cuivre, mercure, argent, or, généralement avec formation de solutions colloïdales. Ils agissent aussi sur les composés nitrés organiques, en donnant des amines.

V. Quand on compare quantitativement l'oxydabilité des divers sels ferreux, on constate que le sulfate est infiniment moins oxydable avec les sels ferreux complexes; et parmi ceux-ci, les ferropyrophosphates sont le plus facilement oxydés.

VI. En étudiant les propriétés magnétiques des sels de fer, complexes ou non, on constate que la disparition des propriétés chimiques du métal entraîne la disparition parallèle de ses propriétés magnétiques.

VII. Cette observation est généralisable à tous les sels complexes, et même aux colloïdes; elle montre bien définitivement que les propriétés magnétiques ne sont pas attachées à l'atome, mais au groupement dans lequel figure l'élément considéré.

VIII. Le champ magnétique peut donc servir de réactif des combinaisons complexes, de même que la rotation du plan de polarisation permet de caractériser l'existence d'un carbone asymétrique. Dans bien des cas, la méthode d'analyse magnétique permet de suivre simplement une réaction lente, une hydrolyse; elle permet même de prévoir l'existence de composés complexes nouveaux.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 18 décembre 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 18 décembre 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



---

## TABLE DES MATIÈRES.

---

|                    | Pages. |
|--------------------|--------|
| INTRODUCTION ..... | I      |

### CHAPITRE I.

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| Étude des ferripyrophosphates.....                    | 5  |
| Préparation des ferripyrophosphates.....              | 7  |
| Préparation de l'acide ferripyrophosphorique .....    | 10 |
| Décomposition spontanée des ferripyrophosphates ..... | 13 |
| Dérivés ammoniacaux du pyrophosphate de fer.....      | 15 |
| Dérivés ammoniacaux des ferripyrophosphates.....      | 23 |
| Remarque sur les dérivés ammoniacaux.....             | 26 |

### CHAPITRE II.

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| Étude des ferropyrophosphates.....        | 28 |
| Réduction des sels métalliques,.....      | 30 |
| Réduction des composés organiques.....    | 36 |
| Vitesse d'oxydation des sels ferreux..... | 41 |

### CHAPITRE III.

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| Étude magnétique des combinaisons complexes.....      | 55 |
| Méthode de mesure employée.....                       | 56 |
| Résultats numériques relatifs aux sels de fer.....    | 64 |
| Généralisation des résultats précédents.....          | 74 |
| Étude des colloïdes.....                              | 92 |
| Loi générale relative aux combinaisons complexes..... | 95 |
| Résumé.....                                           | 97 |





---

## SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Étude des propriétés magnétiques des éléments (1).

---

(1) Voir *C. R.*, 14 décembre 1908, p. 1292.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 18 décembre 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 18 décembre 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





